

DERWENT-ACC-NO: 1994-243454

DERWENT-WEEK: 199430

COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Hologram recording material for mfr. of vol-

phase

hologram includes high molecular cpd. of vinyl; monomer,

unsatd. cpd. having at least one polymerisable ethylene

complex bond, cyanine dye and sulphonium organic boron

INVENTOR: TOBA Y; YAMAGUCHI T; YASUIKE M

PATENT-ASSIGNEE: TOYO INK MFG CO [TOXM]

PRIORITY-DATA: 1992JP-350731 (December 4, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO JF 06175565 A
PUB-DATE June 24, 1994
LANGUAGE JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO
APPL-DATE JF 06175565A
N/A
APPL-NO 1992JP-350731
December 4, 1992

INT-CL-CURRENT:

TYPE IPC
CIPF G03F7/004 20060101
CIPS G03F7/027 20060101
CIPS G03F7/028 20060101
CIPS G03F7/029 20060101
CIPS G03F7/038 20060101
CIPS G03H1/02 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JF 06175565 A

BASIC-ABSTRACT:

A hologram recording material includes the combination of (A) high mol. cpd. of the single polymer of vinyl monomer or copolymer of at least two

vinyl monomers, (B) the cpd. having at least one polymerisable ethylene unsaturated bond, (C) cyanine dye and (D) sulphonium organic boron complex. The cpd. (A) has the crosslinkable (meth)acryloyl gp. The difference of the refractive index of the high mol. cpd. of (A) and that of the cpd. (B) is not less than 0.005.

The manufacturing of the hologram by using the hologram recording material comprises exposing the recording material, and then applying the light and/or heat to the same.

pref. the high mol. cpd. having crosslinkable (meth)acryloyl gp., is obt'd. by introducing the vinyl monomer having a functional gp. such as hydroxyl gp., carboxyl gp., phosphoric gp., chloromethyl gp. or epoxy gp., to the polymer of the vinyl monomer.

USE/ADVANTAGE - The vol. phase-type hologram having high sensitivity throughout the wide wavelength area, and chemically stabilised, can be obt'd. The hologram of high definition, high refractive index and high transparency can be easily mfd.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/1

TITLE-TERMS: HOLOGRAM RECORD MATERIAL MANUFACTURE VOLUME PHASE HIGH MOLECULAR COMPOUND POLYVINYL MONOMER ONE POLYMERISE ETHYLENE UNSATURATED BOND CYANINE DYE SULPHONIUM ORGANIC BORON COMPLEX

DERWENT-CLASS: A89 E19 G06 P84 V07

CPI-CODES: A08-C04; A08-C07; A11-C02B; A12-L02C; E05-C02; E10-A01; E25-B03; G06-D; G06-E; G06-F03B; G06-F03C; G06-F03D; G06-G18; EPI-CODES: V07-F02C; CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

C216 C316 F012 F013 F014 F015 F016 F220 G010 G019
G020 G021 G029 G030 G031 G032 G039 G040 G050 G051
G100 G111 G112 G553 G563 G599 H721 H731 J581 K0
K422 K423 K432 K433 K441 K442 L145 L199 L7 L730
M113 M115 M116 M119 M121 M122 M123 M124 M125 M126
M129 M142 M146 M147 M148 M210 M211 M212 M213 M214
M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231
M232 M233 M271 M272 M280 M281 M282 M283 M311 M312
M313 M314 M315 M316 M320 M321 M322 M323 M331 M332
M333 M334 M342 M343 M371 M373 M391 M392 M393 M413
M414 M415 M416 M510 M512 M520 M521 M530 M531 M532 M540
M541 M542 M543 M772 M782 Q130 Q349 R043

Markush Compounds

9430B8503

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

B405 B505 B720 B744 B805 B831 G010 G020 G021 G040
G100 G111 G112 G113 H721 H731 M121 M122 M124 M129
M144 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221
M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M250 M280
M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320
M321 M322 M331 M332 M333 M342 M351 M361 M391
M392 M393 M414 M416 M510 M512 M520 M530 M531 M532 M533
M540 M620 M772 M782 Q130 Q349 R043

Markush Compounds

9430B8503

Chemical Indexing M4 *03*

Fragmentation Code

D012 D013 D014 D016 D019 D601 D602 D621 D622 D711
D712 E160 E199 E250 E299 E400 E499 E520 E599 E600
E699 E810 E850 E860 E899 E910 E999 G001 G002 G010
G011 G012 G013 G019 G020 G021 G022 G029 G036 G038
G040 G100 G111 G112 G221 G299 G562 H1 H141 H142
H181 H182 H2 H201 H202 H7 H713 H716 H720 H721
H722 H723 H724 H725 H731 L721 M1 M126 M129 M132
M134 M139 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220
M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240
M273 M280 M281 M282 M283 M311 M313 M315 M321 M322
M332 M343 M412 M512 M512 M520 M530 M531 M532 M540 M541
M782 Q130 Q349 R043 W003 W030 W335

Ring Index Numbers

02702 02933

Markush Compounds

9430B8801

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]
017 ; G0260*R G0022 D01 D12 D10 D51 D53 ; G0022*R D01 D51 D53
F26*R F35*R
F54 F47 D60 D69 C1 7A D58 D22*R ; H0011*R ; H0011*R ; M9999
M2073 ; L9999
L2391 ; L9999 L2073 ; P0464*R D01 D22 D42 F47 ; K9847*R K9790 ;
P0088 ;
Polymer Index [1.2]
017 ; ND01 ; Q9999 Q8640 Q8606 ; B9999 B4580 B4568 ; B9999 B4386
B4240 ;
B9999 B4444 B4240 ; B9999 B4397 B4240 ; N9999 N6177*R ;
Polymer Index [1.3]
017 ; D12 D10 D51*R ; A999 A179 A157 ;
Polymer Index [1.4]
017 ; D01 D61*R B* 3A S* 6A ; A999 A179 A157 ;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:
Key Serials: 0004 0037 0069 0138 0141 0144 0165 0168 0171 0201 0207
0209 0231
1282 2016 2020 2194 2198 2301 2371 2413 2493 2594 2596 2607 2809
Multipunch Codes: 038 04 - 05 - 06 - 062 063 075 08& 09& 09 - 10& 15 - 19 -
20& 20 -
226 228 231 341 353 359 387 428 473 48 - 516 522 524 541 545 546 63&
658

SECONDARY-ACC-NO:
CPI Secondary Accession Numbers: 1994-111180
Non-CPI Secondary Accession Numbers: 1994-192076

(19)日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号

特開平6-175565

(43)公開日 平成6年(1994)6月24日

(51)Int.Cl. ⁵	G 0 3 H 1/02	G 0 3 F 7/004	5 2 1	7/027	7/028	7/029
識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所			
	8106-2K					

審査請求 未請求 請求項の数4(全16頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-350731	(71)出願人	000222118 東洋インキ製造株式会社
(22)出願日	平成4年(1992)12月4日	(72)発明者	山口 岳男 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社
		(72)発明者	島羽 泰正 東京都中央区京橋2丁目3番13号東洋インキ製造株式会社内
		(72)発明者	安池 円 東京都中央区京橋2丁目3番13号東洋インキ製造株式会社内

(54)【発明の名称】 ホログラム記録材料及びそれを用いた体積位相型ホログラムの製造方法

(57)【要約】
【目的】優れた感度を示すホログラム記録材料およびそれを用いた体積位相型ホログラムの製造方法を提供することを目的とする。
【構成】ビニルモノマーの単一重合体または2成分以上のビニルモノマーの共重合体である高分子化合物

(A)、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物(B)、シアニン色素(C)とスルホニウム有機ホウ素錯体(D)との組合せによりなるホログラム材料と、該ホログラム記録材料をホログラム露光の後、光および(または)熱を加える体積位相型ホログラムの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビニルモノマーの単一重合体または2成分以上のビニルモノマーの共重合体である高分子化合物（A）、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物（B）、シアニン色素（C）及びスルホニウム有機ホウ素錯体（D）の組み合わせを含むことを特徴とするホログラム記録材料。

【請求項2】 ビニルモノマーの単一重合体または2成分以上のビニルモノマーの共重合体である高分子化合物（A）、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物（B）、シアニン色素（C）及びスルホニウム有機ホウ素錯体（D）の組み合わせを含むことを特徴とするホログラム記録材料。

【請求項3】 ビニルモノマーの単一重合体または2成分以上のビニルモノマーの共重合体である高分子化合物（A）、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物（B）、シアニン色素（C）及びスルホニウム有機ホウ素錯体（D）の組み合わせを含むことを特徴とする請求項1ないし3いずれも記載のホログラム記録材料を用いてホログラムを製造するにあつて、該記録材料をホログラム露光したのち、光および（または）熱を加えることを特徴とする体積位相型ホログラムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、化学的安定性及び耐環境特性に優れ、広い波長領域において高い感度特性を有する、且つ解像度、回折効率及び透明性に優れたホログラム記録材料及びそれを用いた簡便な体積位相型ホログラムの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、ホログラム記録材料として、漂白処理銀塩および重クロム酸セラチン系の感光材料が一般に使用されてきた。しかし、これを用いたホログラム材料は、ともに複雑な湿式現像処理を必要とし、さらに解像度または耐環境特性、例えば耐湿性、耐熱性に劣るという問題点を有していた。

【0003】 この様な問題点を解決すべく、フォトホリマーを用いたホログラム記録材料が提案されている。例えば特公昭62-22152号公報においては、2個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能単量体、非架橋性の重合体および開始剤との組み合わせを特徴とするホログラム記録材料が開示されている。当該公知技術に従えば、回折効率、解像度及び耐環境特性などの点において優れたホログラムを製造することができるが、長波長領域における感度特性に劣る、あるいはホログラムの

製造において湿式処理工程を採用しているなどの製造上の煩雑性、また、溶液浸漬操作時に生じる空隙やひび割れに起因する現像むらや、白化による透明性の低下などの問題が生じるなどの欠点を有していた。また、使用される重合体が非架橋性であるために、硬化膜の強度に劣るといふ欠点があった。

【0004】 一方、ホログラムの製造工程において複雑なあるいは煩雑な湿式処理工程を必要としない、唯一の処理工程として干渉露光のみでホログラムを製造することが可能なフォトホリマーを使ったホログラム記録材料（および）あるいはその製造法が開示されている。例えば、特開平2-3081号公報あるいは特開平2-3082号公報においては、ホリマーあるいはホリマーのどちらから一方が芳香環あるいはハロゲン原子を含む置換基を有することを特徴とする熱可塑性ホリマーと液体エチレン性モノマー、及び光開始剤から構成されるホログラム記録用光重合性組成物及び回折率画像用エレメントが開示されている。この公知技術に従えば、高回折効率、高解像度、耐環境特性及び透明性に優れたホログラムが製造されることが、SPIE「Practical Holography IV」、第1212巻、30頁（1990年）及び「Journal of Imaging Science」、第35巻、19頁及び25頁（1991年）にて実証されている。しかしながら、該ホログラム記録材料の長波長領域における感度特性は、数100 mJ/cm² オーダーであり、ホログラムの液製において露光時間を短縮するため感度特性をより一層向上させることが望まれた。

【0005】 また、特開平2-51188号公報においては、回折率に差がある分子内に1個以上の重合性炭素-炭素二重結合を有する化合物の数からなるホログラム組成物が開示されている。この公知技術に従えば、煩雑な処理工程を必要としない高解像度及び高回折効率のホログラムが製造されるが、分子内に1個以上の重合性炭素-炭素二重結合を有する化合物の一つとして、ガラス転移温度の低いレタノブクリートを使用しているため、ホログラムの耐熱特性において劣るといふ欠点を有していた。

【0006】 さらに、特開平3-36582号公報及び特開平3-249785号公報においては、屈折率と重合性の違うアクリルモノマーとアクリルモノマーとを組み合わせてホログラム記録材料が開示されている。この公知技術に従えば、高い回折効率の体積位相型ホログラムが製造可能であることは、「ホログラフィック・テラスアレイ研究会報」、第10巻、第1号、3頁（1990年）にて実証されている。しかしながら、該公知技術においては、流動性を有するモノマーを主成分として使用しているため、ホログラム露光前に加熱処理をするなどの感光露光の流動性を抑制するための処理を予め行う必要がある、操作が煩雑になったり、

50

40

30

20

10

鎖状、分枝状及び環状アルキルの(メタ)アクリル酸エ

ステルモノマーの重合体、2-ヒドロキシエチル、2-

ヒドロキシプロピル、4-ヒドロキシブチル、グリセロ

ール、2-ヒドロキシ-3-ブエノキシプロピル、2-

(メタ)アクリロイルオキシエチル-2'-ヒドロキシ

プロピルブタレートなどの水酸基を有する(メタ)アク

リル酸エステルモノマーの重合体、ブエニル、4-メト

キシカルボニルブエニル、4-エトキシカルボニルブ

エニル、4-プロトキシカルボニルブエニル、4-tert

-ブチルブエニル、ペンシル、4-ブエニルエチル、4

-ブエノキシエチレンブチルアルコール、4-ブエノキシ

ブチルアルコール、4-ブエノキシヘキサエチレ

ンブチルアルコール、4-ブエニルなどの芳香環を含有す

る(メタ)アクリル酸エステルモノマーの重合体、グリ

シジル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基を含有す

る(メタ)アクリル酸エステルモノマーの重合体、ブエ

ロセニルメチル、フェロセニルエチルなどの鉄原子を各

有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーの重合体、

トリノールオリエチル、ネオペンチルオリエチル、ヘキサ

ネオペンチルオリエチル、ネオペンチルオリエチル、2,3

ジプロポキシプロピルなどのハロゲン原子を含有する(メ

タ)アクリル酸エステルモノマーの重合体、トリメトキシシリ

ルプロピルなどのアルコキシシラン基を含有する(メタ)

アクリル酸エステルモノマーの重合体、N,N-ジメチルアミ

ノエチル、N,N-ジエチルアミノエチル、モノエチルア

ミノエチルなどのアミノ基を含有する(メタ)アクリル

酸エステルモノマーの重合体、(メタ)アクリル酸、イ

タコン酸、アクリル酸、P-ブエニル安息香酸、2-(メ

タ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-(メタ)

アクリロイルオキシエチルブタ酸、2-(メタ)アクリ

ロイルオキシプロピルブタ酸、2-(メタ)アクリ

ロイルオキシプロピルヘキサヒドロブタ酸、2-(メ

タ)アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロブタ酸

などのカルボキシ基を含有する(メタ)アクリル酸エステル

モノマーの重合体、アクリルアミド、N-アクリルアミ

ド、N,N-ジメチルアクリルアミド、アクリロニト

リル、アクリル、4-ヒドロキシアクリル、4-ヒドロ

キシメチルアクリル、4-ブエノキシアクリル、クロロメチ

ルアクリル、パーフルオロアクリル、α-メチルアクリ

ル、ヒニトリルエチン、酢酸ヒニトリル、塩化ヒニ

トリル、N-ヒニトリル、N-ヒニトリル、N-ヒニトリル

ブタール、ヒニトリル、ヒニトリル、ヒニトリル

ラール、ヒニトリル、ヒニトリル、ヒニトリル

体が挙げられ、またこれらの2成分以上の共重合体が導

けられる。

【0012】次に、本発明において使用される(メタ)アクリルモノ

マーの単一重合体または2成分以上の(メタ)アクリルモノ

マーの共重合体で架橋可能な(メタ)アクリルモノを有す

厚の制御が難しいなどの欠点を有していた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐環境特性

に優れ、また広い波長領域において高感度、且つ解像

度、回折効率及び透明性において優れた特性を持つホロ

グラム記録材料及びそれを用いた体積位相型ホログラム

の簡便な製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、以上の諸

点を考慮し、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、

本発明に至ったものである。

【0009】すなわち、第一の発明は、(メタ)アクリ

ルモノマーの単一重合体または2成分以上の(メタ)アクリ

ルモノマーの単一重合体、重合可能なエチレン性

化合物(Ａ)、重合可能なエチレン性

化合物(Ｂ)及びアルホニウム有機ホウ素錯体

(Ｄ)の組み合わせを含むことを特徴とするホログラム

記録材料である。第二の発明は、(メタ)アクリ

ルモノマーの単一重合体または2成分以上の(メタ)アクリ

ルモノマーの単一重合体、重合可能なエチレン性

化合物(Ａ)、重合可能なエチレン性

化合物(Ｂ)の屈折率と、重合可

能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する

化合物(Ｂ)の屈折率との屈折率差が0.005以上で

あることを特徴とする第一の発明に記載のホログラム記

録材料である。第四の発明は、(メタ)アクリ

ルモノマーの単一重合体または2成分以上の(メタ)アクリ

ルモノマーの単一重合体、重合可能なエチレン性不飽和結

合を少なくとも1個以上有する化合物(Ｂ)、シアニソ

色素(Ｃ)およびアルホニウム有機ホウ素錯体(Ｄ)の

組合せを含むことを特徴とする第一の発明ないし第三の

発明に、該ホログラム記録材料をホ

ログラム露光したのち、光および(または)熱を加える

ことを特徴とする体積位相型ホログラムの製造方法であ

る。

【0010】以下、詳細にわたって本発明を説明する。

【0011】先ず、本発明で使用される(メタ)アクリ

ルモノマーの単一重合体または2成分以上の(メタ)アクリ

ルモノマーの共重合体である高分子化合物(Ａ)を例示する。この様な

ニルモノマーの重合体としては、メチル、エチル、プロ

ピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、t

ert-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、

ヘプチル、オクチル、ノニル、ドデシル、2-メチル

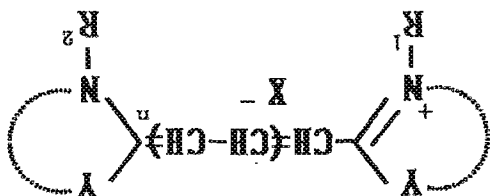
シメチル、2-エチルシメチル、1,3-

シメチル、2-エチルシメチル、2-メチルシメ

チル、シクロヘキシル、アダマンチル、イソボルニル、

シクロペンタニル、ネオペンチル、ネオペンチル、ネ

オペンチル、ネオペンチル、ネオペンチル、ネ

[illegible]

【00016】—【00017】

【0015】本発明で使用するシアン色素(C)は、一物などが挙げられる。

（1）

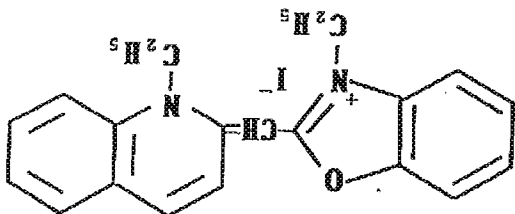
【0017】(式(1)中、YおよびY'はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、NH基、CH₃基、またはC(CH₃)₂基を表し、nは0、1または2などの整数を示し、R¹及びR²は、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルキル基またはアルケニル基を示し、互いに同じであっても異なっても良く、Xは、ハロゲン、NO₂、BF₄、PF₆、AsF₆、ClO₄、SbF₆、CF₃SO₃、CH₃SO₃またはCH₃CO₂SO₃を示す。)で表されるシアニソ素(C)が挙げられる。

【0018】次に、一般式(1)における置換基について説明すると、置換基を持ついてもよいアルキル基として、メチル基、エチル基、n-プロピル基、sec-プロピル基、tert-プロピル基、ベンジル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、ステアリル基、シクロヘキシル基、メシチル基、ポリニル基、ペンシル基、アセトニル基、フエニル基、サリチル基、アニル基、シアノメチル基、クロメチル基、プロモメチル基、メトキシメチル基、メチル基、

*【0020】本発明で使用する一般式(1)で表わされるシアニン色素の代表例として、化合物(a)ないし化合物(k)を次に示す。

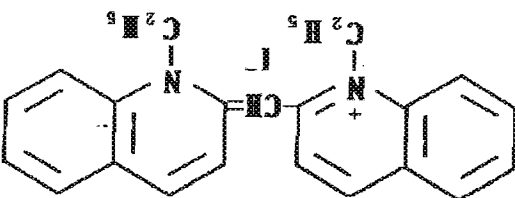
【0021】化合物(a)

【附2】



【0022】化合物 (b)

153

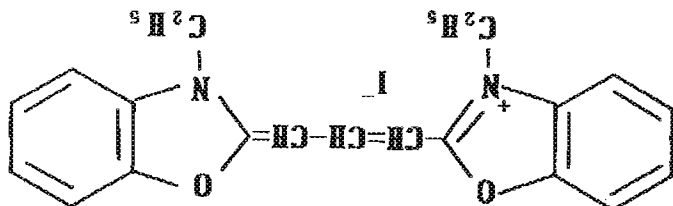


【0023】化合物(c)

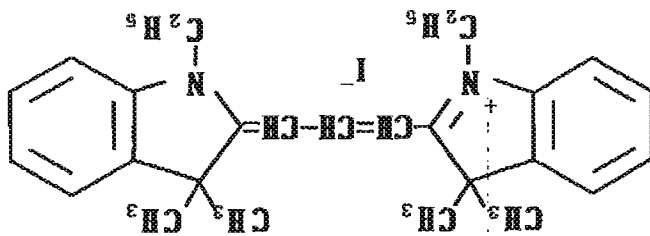
【化4】

エトキシカルボニルメチル基、クロロメチル基、ブロモ
メチル基、トリクロロメチル基、トリクロロメチル
基、メトキシメチル基、カルボキシメチル基、ヒドロキ
シメチル基、メソチル基、ヒナニル基等であり、置換基
を持っても良いアリール基としては、フェニル基、*p*-
トリル基、キシリル基、メシチル基、クレニル基、*p*-
メトキシフェニル基、*p*-フェニル基、ナフチル基、ア
ンシリル基、フェナントリル基、*p*-メシトロフェニル
基、2, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、
p-フルオロフェニル基、*p*-クロロフェニル基、*p*-
ジメチルアミノフェニル基、*p*-フェニルチオフェニル
基等であり、アルケニル基としては、炭素数が2ないし
4までの直鎖状または分枝状のアルケニル基を表し、*p*-
ニル基、アリル基、1-プロペニル基、2-プロペニル
基、3-プロペニル基、イソプロペニル基などを挙げるこ
とができる。

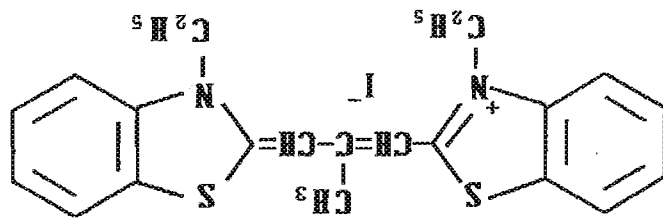
【0019】この様な一般式(1)で表されるシアニン
色素は、G. E. Ficklen, K. Venkatar
amanam 編「The Chemistry of Sy
nthetic Dyes」第4巻、211~340頁
(1971年)に記載の方法に従い合成することができ
るし、また、(株)日本感光化学研究所から入手するこ
ともできる。



【0024】化合物 (d)



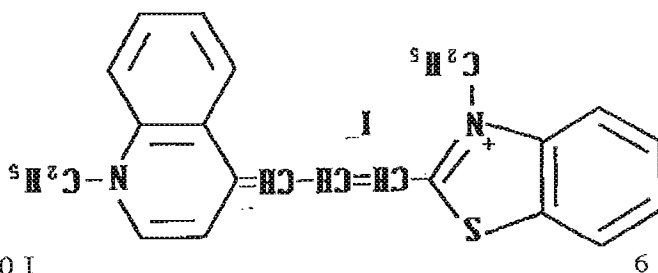
【0025】化合物 (e)



【0026】化合物 (f)

【化7】 ☆ ☆

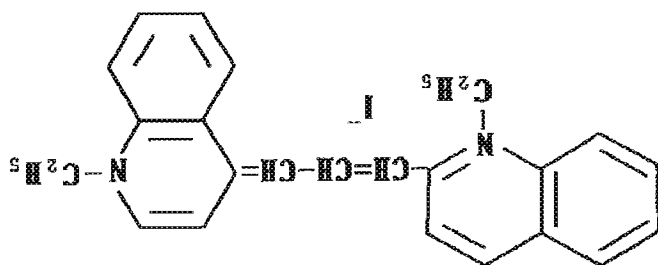
(6)



9

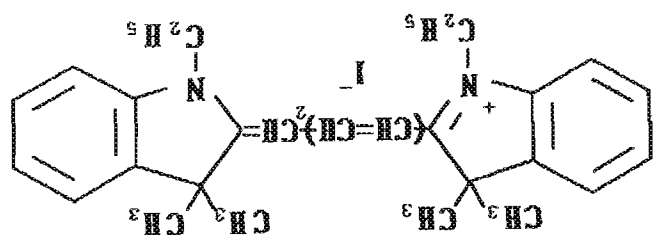
【0027】化合物 (g)

* * 【化8】



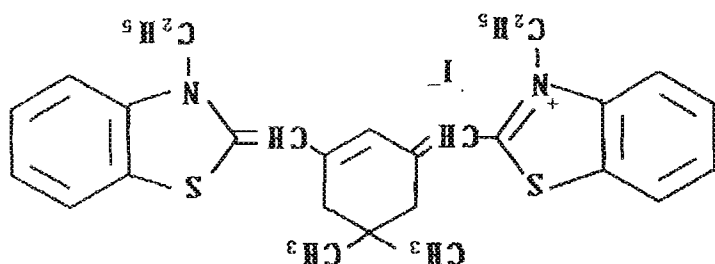
【0028】化合物 (h)

※ ※ 【化9】



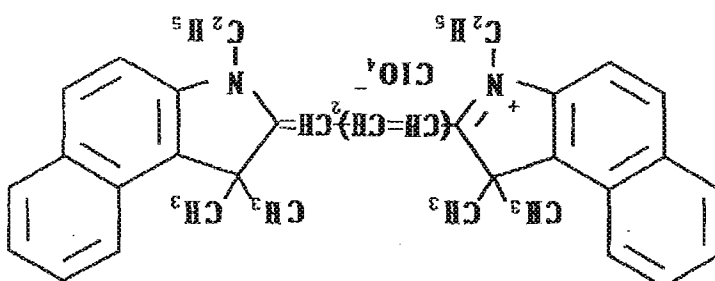
【0029】化合物 (i)

* * 【化10】



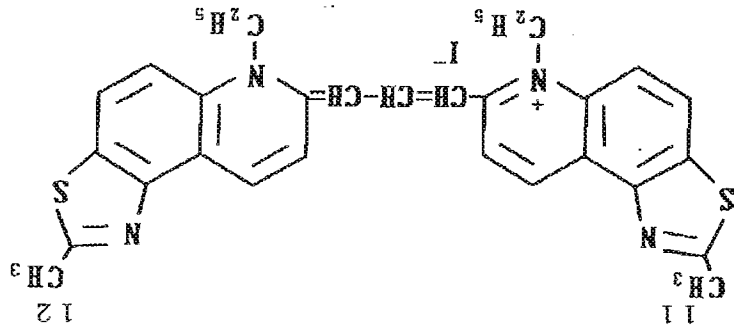
【0030】化合物 (j)

☆ ☆ 【化11】



【0031】化合物 (k)

◆ ◆ 【化12】



【0032】次に、本発明で使用するアルホニウム有機ホ 10*ル基、アミノル基、シアノメチル基、クロロメチル基、

フオモチル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキ

シカルボニルメチル基、メチル基、ヒニル基等が、

置換基を有してもよいアリール基としては、フェニル

基、p-トリル基、キシリル基、メシチル基、クマニル

基、p-メトキシフェニル基、p-フェニル基、p-アミノ

フェニル基、2,4-ビス(トリフルオロメチル)フェニル

基、p-フルオロフェニル基、p-クロロフェニル

基、p-シメチルアミノフェニル基、p-フェニルチオ

フェニル基等が、置換基を有してもよいアルケニル基と

しては、ヒニル基、1-プロペニル基、1-ブチニル

基、3,3-ジシアノ-1-プロペニル基等が、置換基

を有してもよい脂環基としては、シクロペンチル基、シ

クロヘキシル基、ノルボルニル基、ボルニル基、1-シ

クロヘキセニル基等が、置換基を有してもよいアルコキ

シル基としてはメトキシ基、tert-ブトキシ基、ヘ

ンシル基等が、置換基を有してもよいアリール

キシ基としては、フェノキシ基、p-トリルオキシ基、

p-フルオロフェノキシ基、p-ニトロフェノキシ基等

が、置換基を有してもよいアルキルチオ基としては、メ

チルチオ基、エチルチオ基、ブチルチオ基等が、置換基

を有してもよいアリールチオ基としては、フェニルチオ

基、p-トリルチオ基、p-シアノフェニルチオ基等

が、置換基を有してもよいアリノ基としては、アミノ

基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、シクロヘキシ

ルアミノ基、アニリノ基、ヒペリジノ基、モルホリノ基

等が挙げられ、さらにR³、R⁴およびR⁵はその2個

以上の基が結合している環状構造であってもよく、例え

ば、チトラマチレン基、ペンタマチレン基、1,4-ジ

クロフラトマチレン基等の置換基を有してもよいアル

キレン基、エチレンジオキシ基、ジエチレンジオキシ

基、アジホイル基、エチレンジチオ基等が挙げられるが

本発明はこれらに限定されるものではない。

【0035】また、一般式(2)における有機ホウ素ア

ニオン上の置換基R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰において

て、置換基を有してもよいアルキル基としては、メチル

基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル

基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチ

ル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクタシル基、デシル

基、ペンシル基、アセチル基、サリチル基、50

成することができる。

【0034】一般式(2)におけるアルホニウムまたは

オキソアルホニウムカチオン上の置換基R³、R⁴およ

びR⁵において、置換基を有してもよいアルキル基とし

ては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル

基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert

ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクタシル

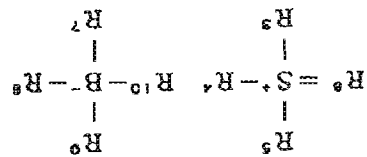
基、デシル基、ペンシル基、アセチル基、サリチル

基、ペンシル基、アセチル基、サリチル基、50

成することができる。

【0033】一般式(2)は、一般式(2)

【化13】



【0033】一般式(2)

【化13】

基等が、置換基を有してもよいアリール基としては、フ

ニル基、p-トリル基、キシリル基、メシチル基、ク

メニル基、p-メトキシフェニル基、ナフチル基、2,

4-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、p-フル

オロフェニル基、p-クロロフェニル基、p-プロモフ

エニル基等が、置換基を有してもよいアルケニル基とし

ては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基等

が、置換基を有してもよいアルキル基としては、エチ

ニル基、2-ブテニル基、2-ペンテニル基、2-ヘキ

シルエニル基等が挙げられるが本発明はこれらに限定さ

れるものではない。

【0036】一般式(2)において特に好ましい構造と

しては、R³、R⁴およびR⁵のうち少なくとも一つ

が、置換基を有してもよいアリル基、置換基を有しても

よいペンシル基、置換基を有してもよいビニル基、もし

くは置換基を有してもよいフェニル基のいずれかであ

り、R⁷が置換基を有してもよいアルキル基であり、R⁸

、R⁹およびR¹⁰が置換基を有してもよいアリール基*

10

*である構造である。

【0037】この理由として、一般式(2)で示される

スルホニウム有機ホウ素錯体が、シアニン色素(C)に

よって効果的に光増感分解されることが要求されるが、

R³、R⁴およびR⁵の内、少なくとも一つに、置換基

を有してもよいアリル基、置換基を有してもよいペンシ

ル基、置換基を有してもよいビニル基、もしくは置換基

を有してもよいフェニル基を導入することによって、

一般式(2)で示される重台開始剤の電子受容性が高ま

り、且つ、これらの基が優先的にスルホニウム

△またはオキソスルホニウムカチオンから分解する性質

を帯びることによって、フリーラジカルの発生効率が高

まると考えられ、その結果感度の向上を図ることが可能

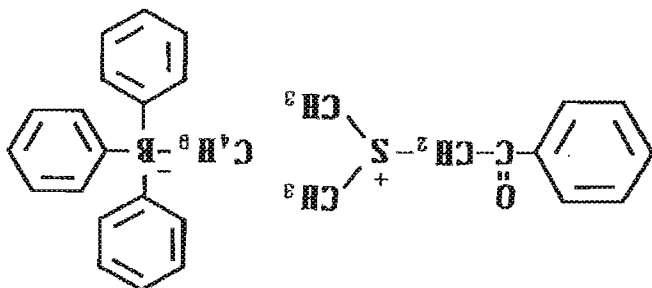
となるからである。

【0038】具体的な化合物(1)でない化合物(R)

を次に示す。

【0039】化合物(1)

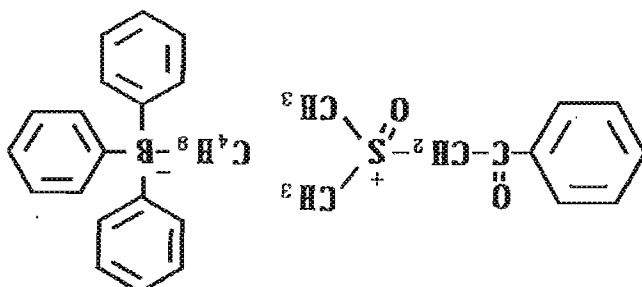
【化14】



【0040】化合物(m)

※

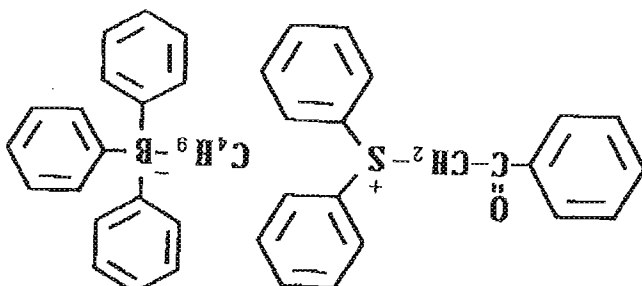
【化15】



【0041】化合物(n)

★

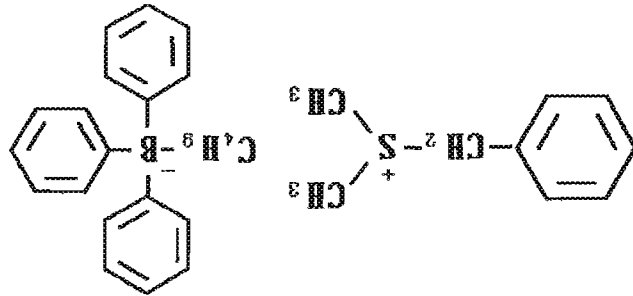
【化16】



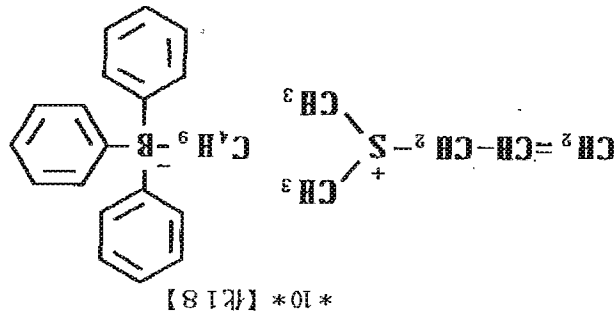
【0042】化合物(o)

☆

【化17】



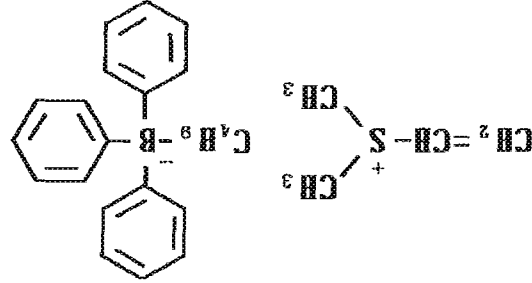
(9)



【0043】化合物 (p)

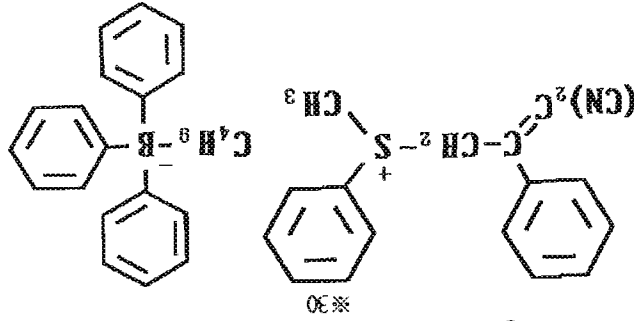
20*【0045】化合物 (r)

【化20】



【化19】

【0044】化合物 (q)



※30

【0046】本発明で使用のホログラム記録用感光材料 40*も1個以上有する化合物 (B) の屈折率との屈折率差が 0.005 以上であることが好ましく、さらに屈折率差が 0.02 以上であることがより好ましい。上記各成分の配合比に特定の制限はないが、照射用レーザー光の透過率が 1% 以上となるようにシアニン色素 (C) の濃度を調整することが好ましい。さらに必要に応じて、各種添加剤、例えば可塑剤、連鎖移動剤、酸化防止剤、熱重合禁止剤、レベリング剤等を添加してもよい。

【0047】ビニルモノマーの単一重合体または 2 成分以上のビニルモノマーの共重合体である高分子化合物 (A) の全感光材料中に占める量は、高屈折率を有する屈折率と、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくと 50

るホログラム記録を行なうためには、10～90重量

％、好ましくは、30～70重量％である。重合可能な

エチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合

物(B)の使用量は、支持体であるビニルモノマーの単

一重合体または2成分以上のビニルモノマーの共重合体

である高分子化合物(A)100重量部に対し10～2

00重量部、好ましくは40～150重量部である。上

記範囲を逸脱すると高い回折効率の維持および感度特性

の向上が困難となるので好ましくない。

【0048】本発明で使用する光重合開始剤のうち、一般

式(1)のシアニン色素(C)は、ビニルモノマーの単

一重合体または2成分以上のビニルモノマーの共重合体

である高分子化合物(A)100重量部に対し、0.1

～30重量部、好ましくは、0.5～15重量部の範囲

で使用される。使用量は感光層厚と該膜厚の光密度

によって制限を受ける。即ち、光密度が2を越えない

範囲で使用することが好ましい。またスルホニウム有機

ホウ素錯体(D)は、ビニルモノマーの単一重合体また

は2成分以上のビニルモノマーの共重合体である高分子

化合物(A)100重量部に対し、0.1～20重量

部、好ましくは1～15重量部の範囲で使用される。

【0049】上記のような組成比のホログラム記録感光

材料を適当な溶媒に溶解させた感光液をスピンコーク

ー、ロールコーター、ナイフコーターまたはバコータ

ーなどを用いることによって、直接ガラス板、プラスチック

フィルムなどの基板上に感光膜を形成する。さら

に、その上に、酸素遮断のための保護層を形成してもよ

い。保護層は、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ

塩化ビニリデン、ポリビニルアルコールまたはポリエチ

レンテトラレートなどのプラスチック製のフィルムま

たは板を貼合わせるか、前記ポリマーの溶液を塗して

もよい。また、ガラス板を貼合わせてもよい。また、保

護層と感光膜の間(および)または、基材と感光膜の間

に、気密性を高めるために粘着剤または液状物質を存在

させてもよい。

【0050】以上のようにして得られたホログラム記録

感光材料によって形成された感光板またはフィルムは、

振動の影響を受けないようホルダーに固定したのち、H

e-Cdレーザー、Arイオンレーザー、He-Neレ

ーザー、Krイオンレーザー、ルビールーザーなどの可

視光レーザーを照射し体積位相型ホログラム記録を行な

う。図1に光字系の一例を示す。

【0051】ホログラム記録された感光板またはフィルム

Δは、未露光部分または露光量の少ない部分の定着のた

め、光および(または)熱を加えることを必要とする。

光は、可視光レーザーの他、カーボンレーザ、高圧水銀

灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光ラン

プ、クソマスレーザーなどの可視光および(または)

紫外光を用いる。熱は、40℃から160℃の間で加熱

するのが好ましい。ホログラム記録された感光板または

50

フィルムに、光と熱を同時に加えても、光と熱を別々に

加えてもよい。また、光および(または)熱を加える前

後に、保護膜を剥離する操作をおこなってもよい。

【作用】本発明で使用するホログラム記録材料は、ビニル

モノマーの単一重合体または2成分以上のビニルモノ

マーの共重合体である高分子化合物(A)、重合可能なエ

チレン性不飽和結合を少なくとも1個有する化合物

(B)、シアニン色素(C)とスルホニウム有機ホウ素

錯体(D)との組合せを含むことを特徴とする。

【0052】ホログラム記録において、該光重合性のホ

ログラム記録材料にレーザー光を照射すると、該レーザ

ー照射部位中干渉作用の強い部位においては、重合可能

なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化

合物(B)の重合反応が生じ、その際に、干渉作用の弱

い部位にある重合可能なエチレン性不飽和結合を少なく

とも1個以上有する化合物(B)は、該レーザー光の干

渉作用の強い部位へ拡散し重合する。従って、該レーザ

ー光の干渉作用の強い部位では、干渉作用の弱い部位に

比べ密度が向上し、その結果両部位間に屈折率差が生じ

ホログラムが記録される。この時、ビニルモノマーの単

一重合体または2成分以上のビニルモノマーの共重合体

である高分子化合物(A)の屈折率と、重合可能なエチ

レン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物

(B)の屈折率との屈折率差が0.005以上である場

合、該レーザー光の干渉作用の強い部位と弱い部位の間

の屈折率差が小さくなり、回折効率の高い体積位相型ホロ

グラムが促進され、化学的に安定な且つ経時変化のないホロ

グラムが製造される。この時、ビニルモノマーの単一重

合または2成分以上のビニルモノマーの共重合体である

高分子化合物(A)が、架橋可能な(メタ)アクリロイ

ル基を有する場合においては、(A)と(B)との間で

架橋反応が生じ、さらに化学的に安定な且つ経時変化の

ないホログラムが製造される。また、この後処理工程、

特に光照射によって、着色成分として残存していたシア

ニン色素(C)が効果的に消色され、ホログラムの透明

性を向上させることになる。

【0053】

【実施例】以下実施例に基づき、本発明をより詳細に説

明する。以下の各例において、部は特に断わりのない限

り重量部を表わす。

実施例1～11

ポリメタクリル酸メチル(PMMA)を100重量部、

フエノキシエチルアクリレート(POEA)を90部、

一般式(1)で表されるシアニン色素(化合物(a))

ない化合物(k)を3部、スルホニウム有機ホウ素錯

体(化合物(1))を5部、ナトリウムクロエタレンを90

*ルバノールに替えた他は、実施例3と同様の方法で操作した時の、感度特性、回折効率、ブレイバック波長及び保存安定性試験結果を表3に示した。

【0058】実施例20

実施例3における重合可能なモノマーを、トリプロモエノールトリエチレンオキシド変性アクリレートに替えた他は、実施例3と同様の方法で操作した時の、感度特性、回折効率、ブレイバック波長及び保存安定性試験結果を表3に示した。

【0059】実施例21

実施例3における重合可能なモノマーを、フェロセニルエチルメタクリレートに替えた他は、実施例3と同様の方法で操作した時の、感度特性、回折効率、ブレイバック波長及び保存安定性試験結果を表3に示した。

【0060】実施例22

実施例20におけるP MMAを、ポリ(イソボルニルメタクリレート)に替えた他は、実施例20と同様の方法で操作した時の、感度特性、回折効率、ブレイバック波長及び保存安定性試験結果を表3に示した。

【0061】実施例23

実施例20におけるP MMAを、ポリ(ビニルアクリレート)に替えた他は、実施例20と同様の方法で操作した時の、感度特性、回折効率、ブレイバック波長及び保存安定性試験結果を表3に示した。

【0062】実施例24

実施例20におけるP MMAを、ポリ(ビニルアセテート)に替えた他は、実施例20と同様の方法で操作した時の、感度特性、回折効率、ブレイバック波長及び保存安定性試験結果を表3に示した。

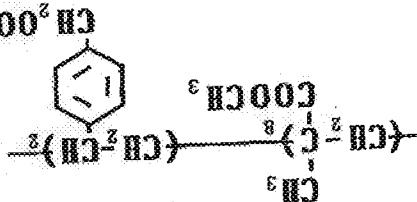
【0063】実施例25

実施例20におけるP MMAを、メチルメタクリレートとクロロメチルメタクリレートとのモル比で8対2の共重合体にアクリル酸カリウムをメチルホルムアミド中、酸素存在化、60℃で反応させアクリロイル基を導入した高分子化合物(化合物(t))に替えた

【0064】化合物(s)

40 【化21】

実施例3における重合可能なモノマーを、N-ビニルカ*



【0065】実施例26

実施例20におけるP MMAを、メチルメタクリレートとトリシジルメタクリレートとのモル比で8対2の共重合※50

0部からなる感光液を100×125×3mmのガラス板上に、感光液乾燥後の膜厚が10μmとなるように3ミリアリテーターを用いて塗布し、ホログラム記録用感光板を作成した。さらに、3ミリアリテーターでポリビニルアルコールの5重量%水溶液を塗布した。この感光板に、図1に示すホログラム作成用光学系を用いて二光束干渉によるホログラム露光を行った。その際、実施例1および3においてはAタイプレーザーの488nm光を用い、実施例2、4および5においてはAタイプレーザーの514nm光を用い、実施例6、8および11においてはHe-Neレーザーの633nm光を用い、実施例7および9においてはKrイオンレーザーの647nm光を用い、実施例10においてはKrイオンレーザーの676nm光を用いた。ホログラム露光を実施した後、更に二光束の一方を遮断してホログラム露光と同じ露光時間に晒し、その後120℃オーブに1時間おいた。

【0054】回折効率は、日本分光工業(株)製ART25C型分光光度計で測定した。該装置は、幅3mmのスリットを有したフォトマルチプレクサーを、試料を中心とした半径20cmの円周上に設置できる。幅0.3mmの単色光を試料に45度の角度で入射し、試料からの回折光を検出した。正反射光以外で最も大きな値と、試料を置かず直接入射光を受光したときの値との比を回折効率とした。表1に、最大回折効率を与える露光エネルギー量、回折効率、ブレイバック波長、及び保存安定性試験結果をまとめて示した。

【0055】実施例12~17

実施例3におけるAルホニウム有機ホウ素錯体(1)を、Aルホニウム有機ホウ素錯体(化合物(m))ない

【0056】実施例18
実施例3における重合可能なモノマーを、トリプロモエノールトリエチレンオキシド変性メタクリレートに替えた他は、実施例3と同様の方法で操作した時の、感度特性、回折効率、ブレイバック波長及び保存安定性試験結果を表2に示した。

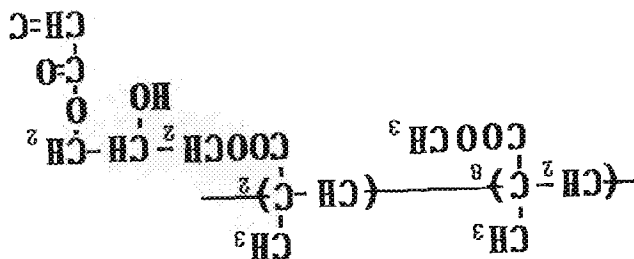
【0057】実施例19

実施例3における重合可能なモノマーを、N-ビニルカ*

*【0066】化合物(7)

222

性、回折効率、フレイバック波長及び保存安定性試験結果を表3に示した。

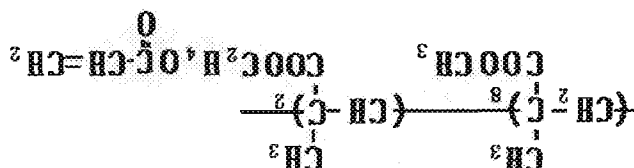


※他は、実験例20と同様の方法で操作した時の、感度特性、回折効率、ブレイバック波長及び保存安定性試験結果を表3に示した。

(n) 番号 18900

623

【0067】実施例27
実施例20におけるPMAAを、メチルメタクリレートと2-ヒドロキシエチルメタクリレートとのモル比で8対2の共重合体に、アクリル酸クロライドをメチルホルムアミド中、酸存在下、室温で反応させ、アクリロリル基を導入した高分子化合物（化合物（ii））に替え※



★変性シタリートをベータタクリオールにリレート替えた他は、実験例20と同様の方法で操作した時の、感度特性、回折効率、フレットバック波長及び保存安定性試験結果を表3に示した。

1 3 1

30 (1)を、メチレンと無水マレイン酸とのモル比で9

【0069】実施例28
実施例20におけるPMAAをポリ(p-プロピレン
スルホン酸)に、トリプロピレン-アルトリエチ
レンオキシサリレートとトリプロピレンオキシ
サリレートに替えた例は、実施例20と同様の方
法で操作した時の、感度特性、回折効率、リソパ
ターン長及び保存安定性試験結果を表3に示した。

長及び保存安定性試験結果を表3に示した。

【0070】実施例29
実施例28におけるポリ(p-フロモフェニルメタクリ
レート)をポリ(スチレン)に替えた他は、実施例28
と同様の方法で操作した時の、感度特性、回折効率、ブ
レイバック波長及び保存安定性試験結果を表3に示し

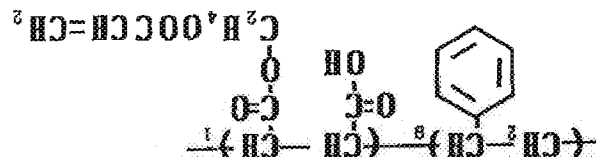
レイバツク波長及び保存安定性試験結果を表3に示し

と同様の方法で操作した際の、感度特性、回折効率、 λ レイバツク波長及び保存安定性試験結果を表3に示し

24

00731 化合物 (v)

1527



実験例 20 における PMMA をポリ (α -ナフチルスチレン) に、トリフロエノールトリエチレノキサイド*

00711美第30

【0074】

【12】 ☆ ☆

実施例	シニアゾ色素 (C)	スルホニウム 有機色素錯体 (D)	高分子 化合物 (A)	重合性 モノマー (B)	記録波長 (nm)	露光量 (mJ/cm ²)	回折効率 (%)	プレイバック 波長 (nm)	保存性1 (日)	保存性2 (日)
1	化合物 (a)	化合物 (1)	PMMA	7-メチル-2-ヒドロキシ-2-メチル-5-ノルボルネン	488	12	70	483	>180	>7
2	化合物 (b)	"	"	"	514	15	70	510	>180	>7
3	化合物 (c)	"	"	"	488	10	70	483	>180	>7
4	化合物 (d)	"	"	"	514	15	70	510	>180	>7
5	化合物 (e)	"	"	"	514	12	70	510	>180	>7
6	化合物 (f)	"	"	"	633	10	70	628	>180	>7
7	化合物 (g)	"	"	"	647	15	70	640	>180	>7
8	化合物 (h)	"	"	"	633	10	70	628	>180	>7
9	化合物 (i)	"	"	"	647	12	70	640	>180	>7
10	化合物 (j)	"	"	"	676	8	70	672	>180	>7
11	化合物 (k)	"	"	"	633	12	70	628	>180	>7

【0075】保存性1は、25℃、60%RH保存下における耐久性を示す。保存性2は、90℃保存下における耐久性を示す。

【0076】

【表2】

【0077】保存性1は、25℃、60%RH保存下における耐久性を示す。保存性2は、90℃保存下における耐久性を示す。

【0078】

【表3】

実施例	シニアジ色素 (C)	スルホニウム 有機材料系溶体 (D)	高分子 化合物 (A)	重合性 モノマー (B)	記録波長 (nm)	露光量 [mJ/cm ²]	固相効率 (%)	ブレイクバック 波長 (nm)	保存性1 (日)	保存性2 (日)
12	化合物 (c)	化合物 (m)	PMMA	72/72/77/79/79-1	488	10	70	483	>180	>7
13	"	化合物 (n)	"	"	488	10	70	483	>180	>7
14	"	化合物 (o)	"	"	488	25	70	483	>180	>7
15	"	化合物 (p)	"	"	488	30	70	483	>180	>7
16	"	化合物 (q)	"	"	488	30	70	483	>180	>7
17	"	化合物 (r)	"	"	488	25	70	483	>180	>7

実施例	シニアン色素 (C)	基に結合した 染料体 (D)	高分子化合物 (A)	化 合 物 (B)	吸収波長 (nm)	露光量 (mJ/cm ²)	回折効率 (%)	フレイバック 減衰 (nm)	保存性1 (日)	保存性2 (日)
18	化合物 (c)	化合物 (1)	PMMA	1,1,1,1,2,2,2-ヘキサフルオロエチレン/アクリレート	488	10	80	483	>180	>7
19	"	"	"	ヘキサフルオロエチレン/アクリレート	488	25	85	483	>180	>7
20	"	"	"	1,1,1,1,2,2,2-ヘキサフルオロエチレン/アクリレート	488	20	80	483	>180	>7
21	"	"	"	フエロセニルエチルメタクリレート	488	25	85	483	>180	>7
22	"	"	ポリ(1,3-ビス(4-メチルフェニル)イソプロピレン)	1,1,1,1,2,2,2-ヘキサフルオロエチレン/アクリレート	488	20	80	483	>180	>7
23	"	"	ポリ(1,3-ビス(4-メチルフェニル)イソプロピレン)	"	488	18	80	483	>180	>7
24	"	"	ポリ(1,3-ビス(4-メチルフェニル)イソプロピレン)	"	488	20	90	483	>180	>7
25	"	"	化合物 (S)	"	488	10	80	483	>180	>7
26	"	"	化合物 (1)	"	488	8	80	483	>180	>7
27	"	"	化合物 (U)	"	488	8	90	483	>180	>7
28	"	"	ポリ(1,3-ビス(4-メチルフェニル)イソプロピレン)	トリフルオロエチルアクリレート	488	50	90	483	>180	>7
29	"	"	ポリ(2,6-ピリジン)	"	488	50	80	483	>180	>7
30	"	"	ポリ(2,6-ピリジン)	ペンタエリスリトールトリアクリレート	488	15	90	483	>180	>7
31	"	"	化合物 (V)	トリフルオロエチルアクリレート	488	45	80	483	>180	>7

【0079】保存性1は、25℃、60%RH保存下における耐久性を示す。保存性2は、90℃保存下における耐久性を示す。

【0080】

【発明の効果】本発明に依り、広い波長領域に渡って高感度で、化学的に安定であり、かつ高解像度、高回折効率、高透明性を有する体積位相型ホログラムを簡便に製造することが可能となる。

* 50 2:ミラー
1:レーザー発振装置

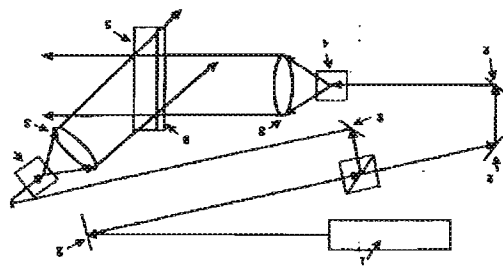
【符号の説明】

【0083】

のフロッグ図を示す。

【図面の簡単な説明】

【0082】図1は、ホログラム作成用二光束露光装置



【図1】

3: レンズ
4: スペクトルフィルタ

5: ガラス板
6: 感光膜

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacturing method of a simple volume

phase type hologram using the hologram recording material and it which were excellent in

chemical stability or an environmental capability-proof, and had a high sensitivity characteristic

in the large wavelength area, and were excellent in resolution, diffraction efficiency, and

transparency.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, generally the photosensitive materials of a

bleaching processing silver salt and a dichromated gelatin system have been used as a charge

of hologram recording material. However, both the hologram materials using this needed

complicated wet-developing processing, and it had the problem of being further inferior to

resolution or an environmental capability-proof, for example, moisture resistance, and

weatherability.

[0003] The hologram recording material using a photopolymer is proposed that such a problem

should be solved. For example, in JP,62-22152,B, the hologram recording material

characterized by the polyfunctional monomer which has two or more ethylenic unsaturated

bonds, the polymer of non-cross-linking, and combination with an initiator is indicated. If the

known art concerned is followed, can manufacture the hologram outstanding in points, such as

diffraction efficiency, resolution, and an environmental capability-proof, but. It had a fault, like

problems, such as development unevenness which originates in the manufacturing

complicated nature of having adopted the wet process process in manufacture of a hologram

and the opening produced at the time of solvent immersion operation, or a crack or it is inferior

to the sensitivity characteristic in a long wavelength field, and a fall of the transparency by a

white bluish mark, arise. Since the polymer used was non-cross-linking, there was a fault of

being inferior to the intensity of a hardening layer.

[0004] The hologram recording material (and) using the photopolymer which can manufacture a hologram only by interference exposure on the other hand as only down stream processing

which does not need a complicated or complicated wet process in the manufacturing

process of a hologram, or its manufacturing method is indicated. For example, in JP,2-3081,A or JP,2-3082,A, The photopolymerization nature constituent for hologram recording and the

element for refractive-index pictures which comprise thermoplastic polymer having a

substituent in which either polymer or a monomer contains an aromatic ring or a halogen atom, a fluid ethylenic monomer, and a photoinitiator are indicated. That the hologram excellent in

high diffraction efficiency, high resolution, an environmental capability-proof, and transparency will be manufactured if this known art is followed, SPIE "Practical Holography IV", the 1212nd volume, 30 pages (1990) and "Journal of Imaging Science", the 35th volume, 19 pages, and 25 pages (1991) prove. However, the sensitivity characteristic in the long wavelength field of this

hologram recording material is a several 100 mJ/cm^2 order.

In order to shorten exposure time in the duplicate of a hologram, to raise a sensitivity

characteristic further was desired.

[0005] In JP,2-51188,A, the constituent for holograms which becomes the intramolecular which

has a difference in a refractive index from the plurality of a compound which has one or more

polymerization nature carbon-carbon double bonds is indicated. If this known art is followed,

the high resolution and the hologram of high diffraction efficiency which do not need

complicated down stream processing will be manufactured, but. Since urethane acrylate with a

low glass transition temperature was used for intramolecular as one of the compounds which

has one or more polymerization nature carbon-carbon double bonds, it had the fault that it was

inferior in the heat resistance characteristics of a hologram.

[0006] In JP,3-36582,A and JP,3-249785,A, the hologram recording material combining the allyl

monomer a refractive index and whose polymerization nature are different, and an acrylic

monomer is indicated. If this known art is followed, it is proved by the "Holographic Display

Artists and Engineers Club report", the 10th volume, No. 1, and 3 pages (1990) that the

volume phase type hologram of high diffraction efficiency can be manufactured. However, in

this known art, since the monomer which has mobility was used as the main ingredients,

processing for controlling the mobility of a film, such as heat-treating before hologram

exposure, needed to be performed beforehand, and operation became complicated and it had

a fault, like control of thickness is difficult.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is providing the simple manufacturing

method of a volume phase type hologram using a hologram recording material and it with the

characteristic which was excellent in the environmental capability-proof, and was excellent in high sensitivity and resolution, diffraction efficiency, and transparency in the large wavelength area.

[0008]

[Means for Solving the Problem] This invention persons result in this invention, as a result of inquiring wholeheartedly in consideration of the above many points that the above-mentioned purpose should be attained.

[0009] Namely, a high molecular compound (A) whose first invention is a homopolymer of a vinyl monomer, or a copolymer of two or more ingredients, it is a hologram recording material including combination of a compound (B) and cyanine dye (C) which have at least one or more ethylenic unsaturated bonds which can polymerize, and a sulfonium

organically boron complex (D). The second invention is a hologram recording material given in the first invention for which a high molecular compound (A) which is a homopolymer of a vinyl monomer or a copolymer of two or more ingredients is characterized by having an acrylyl group (meta) which can construct a bridge. A refractive index of a high molecular compound (A) whose third invention is a homopolymer of a vinyl monomer, or a copolymer of two or more ingredients, it is a hologram recording material

given in the first invention, wherein refractive index difference with a refractive index of a compound (B) which has at least one or more ethylenic unsaturated bonds which can polymerize is 0.005 or more. A high molecular compound (A) whose fourth invention is a homopolymer of a vinyl monomer, or a copolymer of two or more

ingredients, A compound (B) which has at least one or more ethylenic unsaturated bonds which can polymerize, either the first invention including combination of cyanine dye (C) and a sulfonium organically boron complex (D) or thru/or the third invention -- in creating a hologram using a hologram recording material of a statement, After carrying out hologram exposure of this hologram recording material, it is a manufacturing method of a volume phase type

hologram applying light and (or) heat.

[0010] Hereafter, this invention is explained extensively.

[0011] First, a high molecular compound (A) which is a homopolymer of a vinyl monomer or a copolymer of two or more ingredients used by this invention is illustrated. As a polymer of such a vinyl monomer, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl, pentyl, Neopentyl one, hexyl, heptyl, octyl, nonyl, dodecyl, 2-methylbutyl, 3-methylbutyl, 2-ethylbutyl, 1,3-dimethylbutyl, 2-ethylhexyl, 2-methylpentyl, cyclohexyl, adamantyl, Chains, such as isobornyl, dicyclopentanyl, and tetrahydrofurfuryl, A letter of branching, and a polymer of acrylic ester monomer (meta) of annular alkyl, 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, 4-hydroxybutyl, A polymer of acrylic ester monomer which has hydroxyl groups, such as glycerol, 2-hydroxy-3-phenoxypropyl, and 2-(meta) acryloyloxyethyl 2'-hydroxypropyl phthalate (meta),

Phenyl, 4-methoxy carbonylphenyl, 4-ethoxycarbonylphenyl, 4-butoxycarbonylphenyl, 4-tert-butylphenyl, benzyl, 4-phenylethyl, 4-phenoxydiethylene glycol, 4-phenoxytetraethylene glycol, A polymer of acrylic ester monomer (meta) containing aromatic rings, such as 4-phenoxyhexaethylene glycol and 4-biphenyl, A polymer of acrylic ester monomer (meta) containing epoxy groups, such as glycidyl (meta) acrylate, A polymer of acrylic ester monomer (meta) containing iron atoms, such as ferrocenyl-methyl group and ferrocenyl-ethyl group, Trifluoroethyl, tetrafluoro propyl, heptadecafluorodecyl, A polymer of acrylic ester (meta) containing halogen atoms, such as octafluoropentyl and 2,3-dibromopropyl, A polymer of acrylic ester (meta) containing alkoxysilane groups, such as trimethoxysilylpropyl, A polymer of acrylic ester monomer (meta) containing amino groups, such as N,N-dimethylaminoethyl, a N,N-diethylaminoethyl, and t-butylamino ethyl, (Meta) Acrylic acid, itaconic acid, maleic acid, p-vinylbenzoic acid, 2-(meta) acryloyloxyethyl succinic acid, 2-(meta) acryloyloxyethyl phthalic acid, 2-(meta) acryloyloxypropyl phthalic acid, A polymer of a vinyl monomer containing carboxyl groups, such as 2-(meta) acryloyloxypropyl tetrahydrophthal acid and 2-(meta) acryloyloxypropyl hexahydrophthalic acid, A polymer of phosphate group, content (meta) acrylic ester monomer, such as ethyleneoxide denaturation phosphoric acid (meta) acrylate, Acrylamide, N-butylacrylamide, N,N-dimethylacrylamide, Acrylonitrile, styrene, 4-hydroxystyrene, 4-hydroxymethylstyrene, 4-bromostyrene, chloromethyl styrene, perfluoro styrene, Alpha-methylstyrene, vinyltoluene, vinyl acetate, VCM/PVC, a vinylidene chloride, A polymer of vinyl monomers, such as N-vinyl pyrrolidone, N-vinylcarbazole, vinylpyrrolidone, vinylpyrrolidone, vinylbutylal, and a vinyl acetal, is mentioned, and these copolymers of two or more ingredients are mentioned.

[0012]Next, as a high molecular compound which has an acrylyl group (meta) which can construct a bridge with a homopolymer of a vinyl monomer or a copolymer of a vinyl monomer of two or more ingredients used in this invention, it is obtained by introducing an acrylyl group (meta) into a high molecular compound which contains as a unit a vinyl monomer which has functional groups, such as a hydroxyl group, a carboxyl group, a phosphate group, a chloromethyl group, or an epoxy group, among polymers of said vinyl monomer. Such a reactive polymer, for example Functional polymer series "reactive polymer", Yoshio Iwakura, the Kurita ***** , Kodansha SAIENTIFIKU (1977), Or it is compoundable by a method indicated to functional series "photosensitive polymers", Gentaro Nagamatsu, ***** , and Kodansha SAIENTIFIKU (1977).

[0013]As a compound (B) which has at least one or more polymerization nature ethylenic unsaturated bonds of use by this invention, oligomer other than monofunctional or a polyfunctional vinyl monomer may be included, and it may be the amount compound of polymers further. Next, these compounds are illustrated.

[0014](Meta) Unsaturated acid compounds, such as acrylic acid, itaconic acid, and maleic

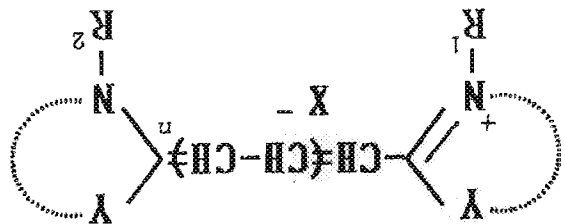
acid, Methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, cyclohexyl (meta) acrylate, Acrylic-acid-alkyl-ester (meta) compounds, such as isobornyl (meta) acrylate, Tetrahydro furil (meta) acrylate, glycidyl (meta) acrylate, Allyl (meta) acrylate, dimethylaminoethyl (meta) acrylate, Morpholino ethyl (meta) acrylate, acrylamide (meta), vinyl monomers, such as diacetone (meta-) acrylamide, 2-hydroxyethyl (meta-) acrylate, and N-vinylcarbazole, -- further, An aliphatic series polyhydroxy compound, for example, ethylene glycol, a diethylene glycol, Triethylene glycol, tetraethylene glycol, neopentyl glycol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1,10-Decanediol, trimethylolpropane, pentaerythritol, dipentaerythritol, neopentyl glycol, sorbitol, or poly (meta) acrylic ester, trifluoroethyl (meta) acrylate, Tetrafluoro propyl (meta) acrylate, hexafluoro propyl (meta) acrylate, Fluorine atom content (meta) acrylate compounds, such as octafluoropentyl (meta) acrylate and heptafluorodecyl (meta) acrylate, 2,3-dibromopropyl (meta) acrylate, tribromo FENORUTORI ethylene oxide (meta) acrylate, Bromine atom content (meta) acrylate compounds, such as p-bromophenoxyethyl (meta) AKURETO and tetrabromobisphenol A ECHI (PUROP) RENOKISHIDO denaturation di(meth)acrylate, Phenyl (meta) acrylate, 4-methoxy carbonylphenyl (meta) acrylate, 4-ethoxycarbonylphenyl (meta) acrylate, 4-tert-butylphenyl (meta) acrylate, benzyl (meta) acrylate, 4-phenoxyethyl (meta) acrylate, 4-phenylethyl (meta) acrylate, 4-phenoxydiethylene glycol (meta) acrylate, 4-phenoxytetraethylene glycol (meta) acrylate, 4-phenyl (meta) acrylate, An acrylate

phenoxyhexaethylene glycol (meta) acrylate, 4-biphenyl (meta) acrylate, An acrylate compound containing aromatic rings, such as phthalic acid epichlorohydrin denaturation di(meth)acrylate (meta), An aromatic polyhydroxy compound, for example, hydroquinone, (meth)acrylate (meta), resorcinol, or poly (meta) acrylate compounds, such as catechol and pyrogallol, ECHI (PUROP) RENOKISHIDO denaturation (meta) acrylate of isocyanuric acid, Bisphenol A ECHI (PUROP) RENOKISHIDO denaturation di(meth)acrylate, (Meta) Heavy metal atom content (meta) acrylate compounds, such as acrylic-ized EPOSHIKI resin, ferrocenyl-methyl group (meta) acrylate, ferrocenyl-ethyl group (meta) acrylate, and zinc di(meth)acrylate, etc. are mentioned.

[0015]Cyanine dye (C) of use by this invention is a general formula (1).

[0016]General formula (1)

[Formula 1]



[0017]inside [of a formula (1)], Y, and Y' -- respectively -- independent -- an oxygen atom and

a sulfur atom. Express a selenium atom, an NH group, a CH=CH basis, or C(CH₃)₂ set, and n is shown, and integers, such as 0, 1, or 2, R¹ and R², Mutually, an alkyl group, a substituted alkyl group, an aryl group, a substitution aryl group, an aralkyl group, or an alkenyl group is shown, and it may be the same, or may differ, and X, Halogen, NO₂, BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, ClO₄⁻, SbF₆⁻, CF₃SO₃⁻, CH₃SO₃⁻, or CH₃C₆H₄SO₃⁻ is shown. The cyanine dye (C) expressed is mentioned.

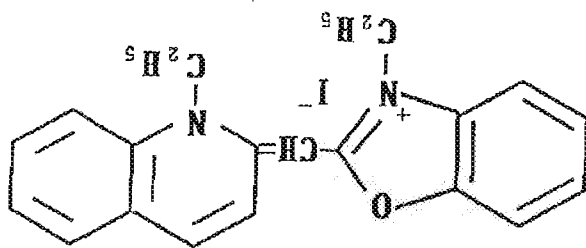
[0018]Next, if a substituent in a general formula (1) is explained, as an alkyl group which may have a substituent, A methyl group, an ethyl group, n-butyl group, a sec-butyl group, a tert-butyl group, A pentyl group, a hexyl group, an octyl group, a decyl group, dodecyl, an octadecyl group, A stearyl group, a cyclohexyl group, a menthyl group, a bornyl group, benzyl, An acetonyl group, a phenacyl group, a salicyl group, an anisyl group, a cyanomethyl group, A chloromethyl group, a bromomethyl group, a methoxy carbonylmethyl group, an ethoxy carbonylmethyl group, A chloromethyl group, a bromomethyl group, a trifluoromethyl group, a carbonylmethyl group, A chloromethyl group, a bromomethyl group, a trifluoromethyl group, a trichloromethyl group, As an aryl group which are a methoxymethyl group, a carboxymethyl group, a hydroxymethyl group, a menthyl group, the Pina Nils group, etc., and may have a substituent, A phenyl group, p-tolyl group, a xyllyl group, a mesityl group, a KUMENIRU group, p-methoxyphenyl group, a biphenyl group, a naphthyl group, an anthryl group, They are a phenan tolyl group, p-cyanophenyl group, a 2,4-bis(trifluoromethyl)phenyl group, p-fluorophenyl group, p-chlorophenyl group, p-dimethylaminophenyl group, p-phenylthiophenyl group, etc., As an alkenyl group, a carbon number can express an alkenyl group of linear shape to 2 thru/or 4, or a letter of branching, and can mention a vinyl group, an allyl group, 1-propenyl group, 2-butenyl group, 3-butenyl group, an isopropenyl group, etc.

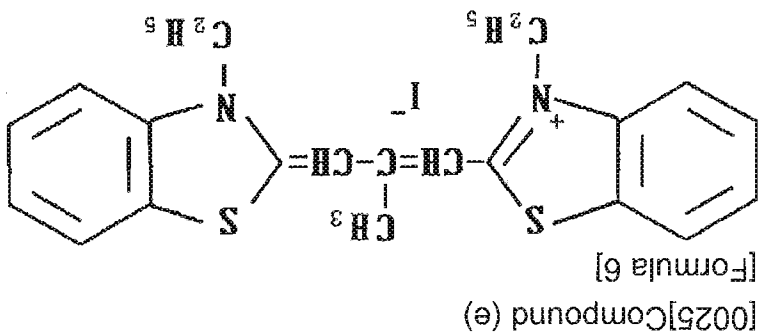
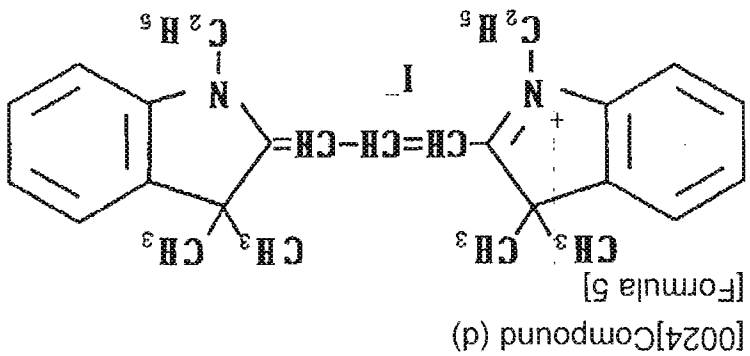
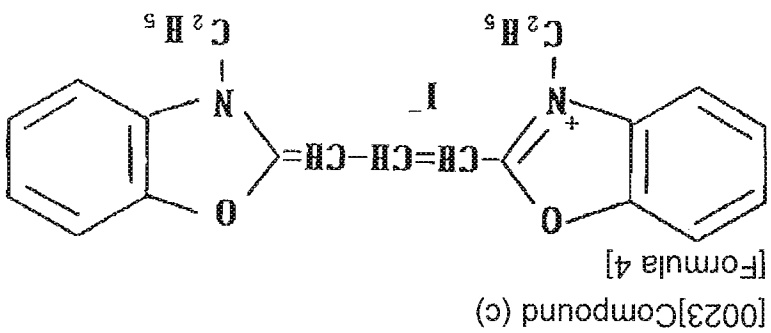
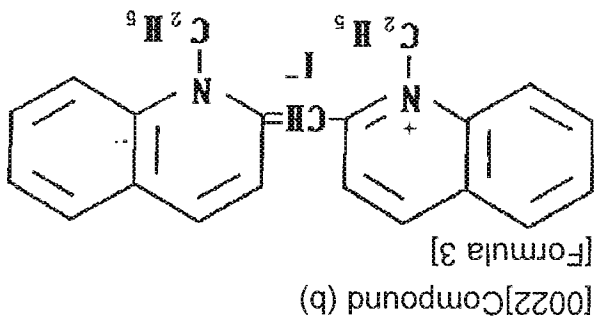
[0019]Cyanine dye expressed with such a general formula (1), G.E. Ficken, volume [4th] "The Chemistry of Synthetic Dyes" edited by KVenkataraman [], It can compound [211-340 pages (1971)] in accordance with a method of a statement, and can also obtain from Japanese Sensitizing dye research institute.

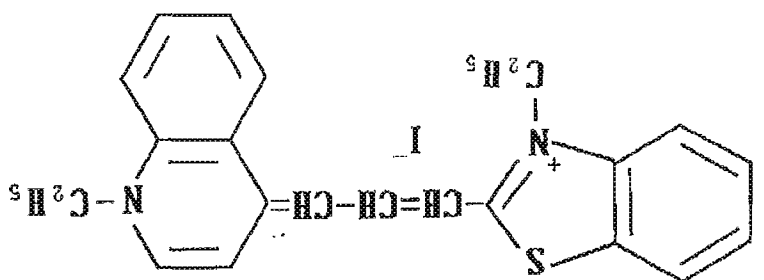
[0020]As an example of representation of cyanine dye expressed with a general formula (1) used by this invention, a compound (a) thru/or a compound (k) are shown below.

[0021]Compound (a)

[Formula 2]

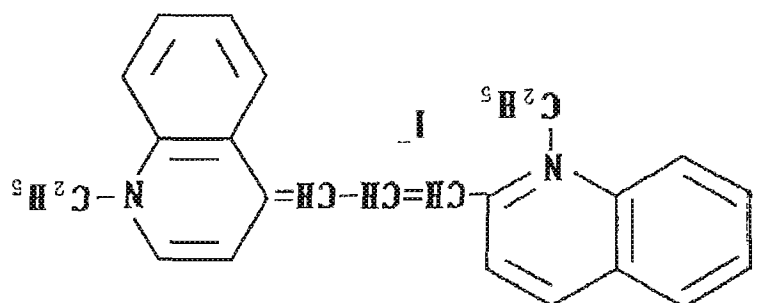






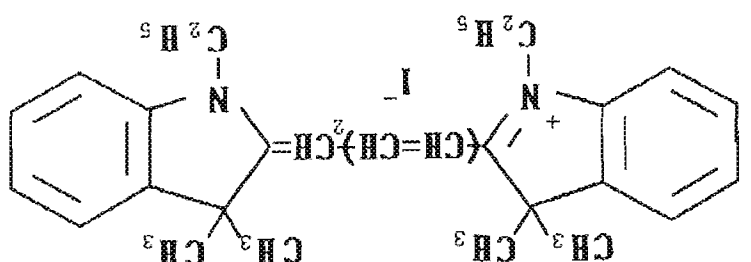
[0027]Compound (g)

[Formula 8]



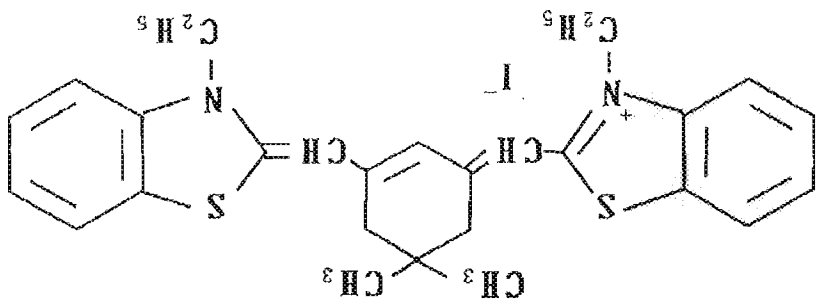
[0028]Compound (h)

[Formula 9]



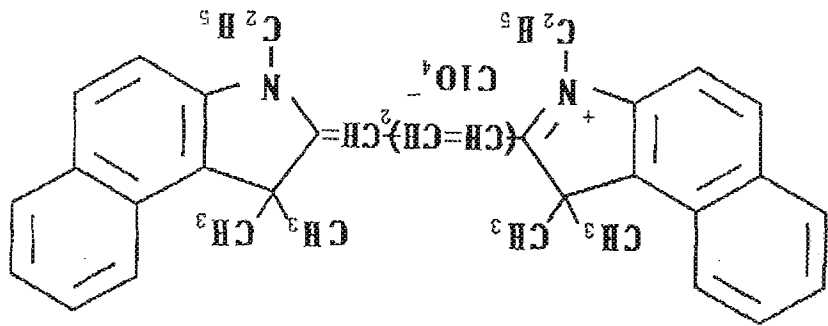
[0029]Compound (i)

[Formula 10]



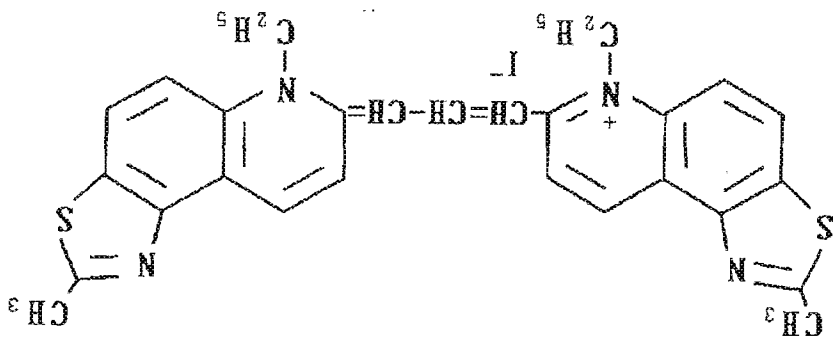
[0030]Compound (j)

[Formula 11]



[0031]Compound (k)

[Formula 12]

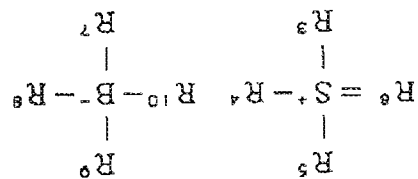


[0032]next, the sulfonium organically boron complex (D) of use by this invention -- general

formula (2)

[0033]General formula (2)

[Formula 13]



(Independently R^3 in a formula, R^4 , and R^5 , respectively) The alkyl group which may have a substituent, the aryl group which may have a substituent, The alkylene group which may have a substituent, the allylene group which may have a substituent, The alicycle group which may have a substituent, the alkoxy group which may have a substituent, The aryloxy group which may have a substituent, the alkylthio group which may have a substituent, The basis chosen from the arylthio group which may have a substituent, and the amino group which may have a substituent, R^6 an oxygen atom or a lone-pair electrons R^7 , R^8 , The alkyl group in which R^9 and R^{10} may have a substituent independently, respectively, The aryl group which may have a substituent, the alkynyl group which may have a substituent, The basis chosen from the alkynyl group which may have a substituent is shown, and R^3 , R^4 and R^5 may be cyclic

structures which the two or more basis has combined, do not serve as an aryl group in which R^3 , R^4 , and R^5 may have a substituent simultaneous [two or more], and R^7 , R^8 , All R^9 and R^{10} do not serve as an aryl group which may have a substituent simultaneously. The sulfonium organicity boron complex chosen from the sulfonium organicity boron complex or oxo sulfonium organicity boron complex expressed is shown. The sulfonium organicity boron complex expressed with a general formula (2) is [Japanese Patent Application No. / No. 56831 / four to] compoundable in accordance with the method of a statement.

[0034]in substituent R^3 on sulfonium in a general formula (2), or an oxo sulfonium cation, R^4 , and R^5 , As an alkyl group which it may have, a substituent A methyl group, an ethyl group, a propyl group, An isopropyl group, a butyl group, an isobutyl group, a sec-butyl group, a tert-butyl group, A pentyl group, a hexyl group, an octyl group, a decyl group, dodecyl, an octadecyl group, An allyl group, benzyl, an acetonyl group, a phenacyl group, a salicyl group, An anisyl group, a cyanomethyl group, a chloromethyl group, a bromomethyl group, a methoxy carbonylmethyl group, An ethoxy carbonylmethyl group, a menthyl group, the Pina Nils group, etc. as an aryl group which may have a substituent, A phenyl group, p-tolyl group, a xylyl group, a mesityl group, a KUMENIRU group, p-methoxyphenyl group, a biphenyl group, a naphthyl group, an anthryl group, A phenan tolyl group, p-cyanophenyl group, a 2,4-bis (trifluoromethyl)phenyl group, p-fluorophenyl group, p-chlorophenyl group, p-

dimethylaminophenyl group, p-phenylthiophenyl group, etc. as an alkenyl group which may have a substituent A vinyl group, 1-propenyl group, 1-butenyl group, a 3,3-dicyano 1-propenyl group, etc. as an allycyclic group which may have a substituent, A cyclopentyl group, a cyclohexyl group, a norbornyl group, a bornyl group, 1-cyclohexenyl group etc. as an alkoxy group which may have a substituent A methoxy group, A tert-butoxy group, a benzyloxy group, etc. as an aryloxy group which may have a substituent, A phenoxy group, p-tolyloxy group, p-fluorophenoxy group, p-nitro phenoxy group, etc. as an alkylthio group which may have a substituent, A methylthio group, an ethyl thio group, a butyl thio group, etc. as an arylthio group which may have a substituent, A phenylthio group, p-tolyl thio group, p-cyano phenylthio group, etc. as an amino group which may have a substituent, An amino group, a methylamino group, a dimethylamino group, a cyclohexylamino group, An anilino group, a piperidino group, a morpholino group, etc. are mentioned, and further R^3 , An alkylene group which R^4 and R^5 may be cyclic structures which the two or more basis has combined, for example, may have substituents, such as a tetramethylen group, a pentamethylene group, and a 1,4-dichlorotetramethylen group, Although an ethylene dioxy group, a diethylenedioxy group, a horse mackerel POIRU group, ethylene dithio, etc. are mentioned, this invention is not limited to these.

[0035]in substituent R^7 , R^8 , R^9 , and R^{10} on an organic boron anion in a general formula (2),

As an alkyl group which it may have, a substituent A methyl group, an ethyl group, a propyl group, An isopropyl group, a butyl group, an isobutyl group, a sec-butyl group, a tert-butyl group, A pentyl group, a hexyl group, an octyl group, a decyl group, dodecyl, an octadecyl group, an allyl group, benzyl, etc. as an aryl group which may have a substituent, A phenyl group, p-tolyl group, a xylyl group, a mesityl group, a KUMENIRU group, p-methoxyphenyl group, a naphthyl group, a 2,4-bis(trifluoromethyl)phenyl group, p-fluorophenyl group, p-chlorophenyl group, p-bromo phenyl group, etc. as an alkenyl group which may have a substituent, As an alkenyl group in which a vinyl group, 1-propenyl group, 1-butenyl group, etc. may have a substituent, although an ethenyl group, a 2-tert-butylethenyl group, 2-phenylethenyl group, etc. are mentioned, this invention is not limited to these.

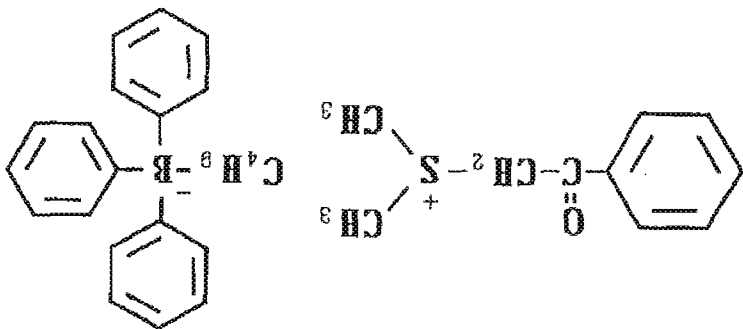
[0036] In a general formula (2), as a desirable structure, especially, Among R³, R⁴, and R⁵, at least one. An allyl group which may have a substituent, benzyl which may have a substituent, it is the structure which is either a vinyl group which may have a substituent, or a phenacyl group which may have a substituent, is an alkyl group in which R⁷ may have a substituent, and is an aryl group in which R⁸, R⁹, and R¹⁰ may have a substituent.

[0037] Although it is required that photosensitization decomposition of the sulfonium organically boron complex shown by a general formula (2) should be effectively carried out with cyanine dye (C) as this reason, To at least one of R³, R⁴, and R⁵. By introducing an allyl group which may have a substituent, benzyl which may have a substituent, a vinyl group which may have a substituent, or a phenacyl group which may have a substituent, By being tinged with character which the electronic receptiveness of a polymerization initiator shown by a general formula (2) increases, and these bases decompose from sulfonium or an oxo sulfonium cation preferentially and efficiently, it is because it becomes possible to think that generating efficiency of a free radical increases and to aim at improvement in sensitivity as a result.

[0038] A concrete compound (i) thru/or a compound (r) is shown below.

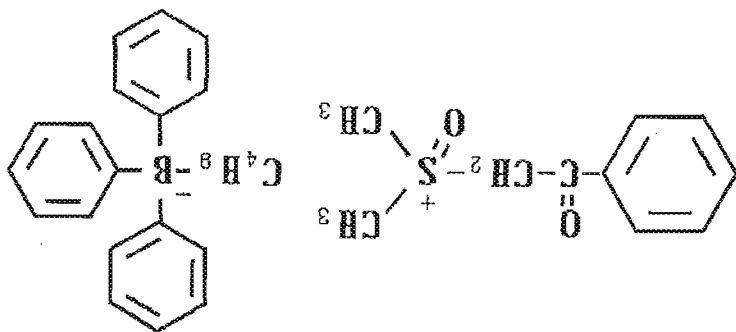
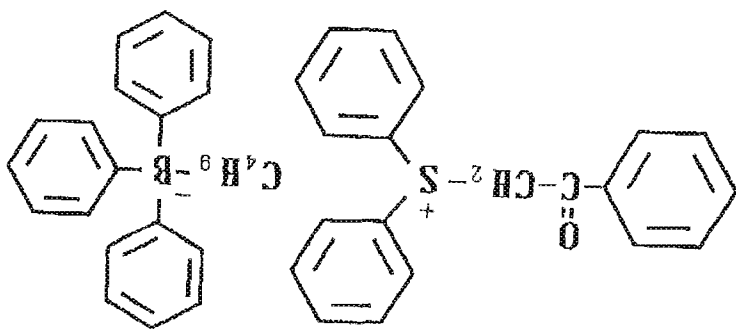
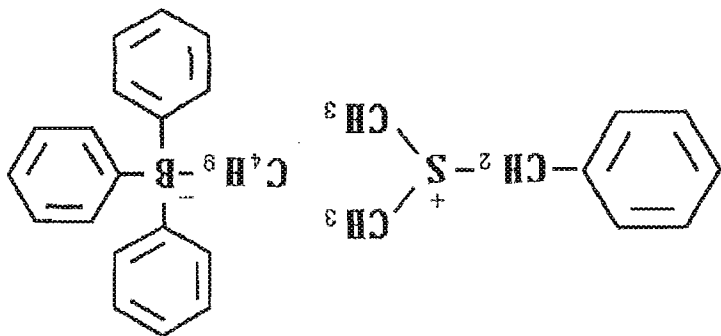
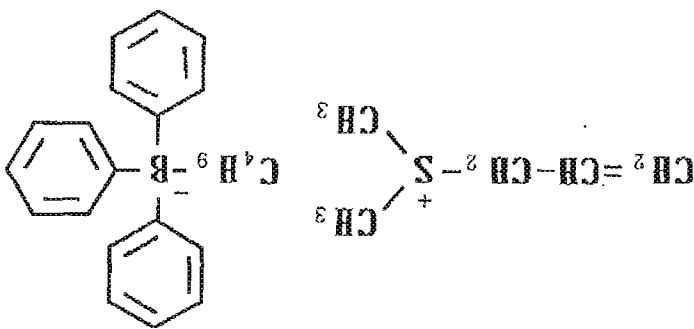
[0039] Compound (i)

[Formula 14]



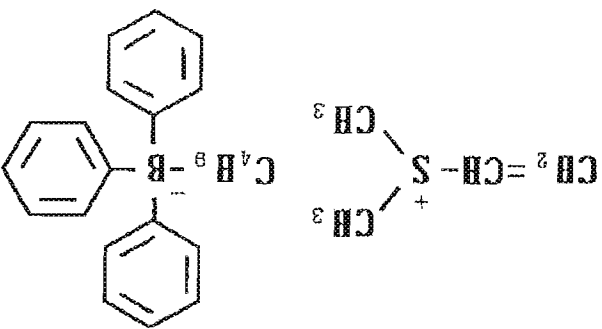
[0040] Compound (m)

[Formula 15]

[0041]Compound (n)
[Formula 16][0042]Compound (o)
[Formula 17][0043]Compound (p)
[Formula 18]

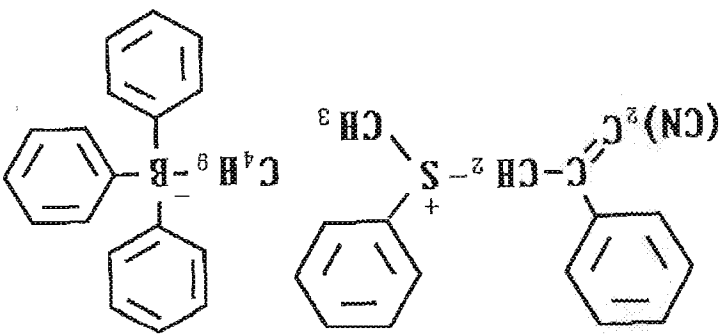
[0044]Compound (g)

[Formula 19]



[0045]Compound (r)

[Formula 20]



[0046]The photosensitive materials for hologram recording of use by this invention, The high molecular compound (A) which is a homopolymer of a vinyl monomer, or a copolymer of the vinyl monomer of two or more ingredients, The compound (B) which has at least one or more ethylenic unsaturated bonds which can polymerize, And although the photopolymerization initiator which consists of cyanine dye (C) and a sulfonium organically boron complex (D) is dissolved into a suitable solvent by arbitrary concentration, and the obtained solution can be obtained by the ability to apply it in the shape of a coat on substrates, such as a glass plate, The refractive index of the high molecular compound (A) which is a homopolymer of a vinyl monomer, or a copolymer of the vinyl monomer of two or more ingredients, It is preferred that refractive index difference with the refractive index of the compound (B) which has at least one or more ethylenic unsaturated bonds which can polymerize is 0.005 or more, and it is more preferred that refractive index difference is 0.02 or more further. Although there is no specific restriction in the compounding ratio of each above-mentioned ingredient, it is preferred to prepare the concentration of cyanine dye (C) so that the transmissivity of the laser beam for an exposure may be 1% or more. Furthermore, various additive agents, for example, a plasticizer, a chain transfer agent, an antioxidant, thermal polymerization inhibitor, a levelling agent, etc. may be added if needed.

[0047]Quantity occupied in all the photosensitive materials of a high molecular compound (A)

which is a homopolymer of a vinyl monomer or a copolymer of two or more ingredients is 30 to 70 % of the weight preferably ten to 90% of the weight, in order to perform hologram recording which has high diffraction efficiency. The amount of compound (B) used which has at least one or more ethylenic unsaturated bonds which can polymerize, is 40 - 150 weight section preferably ten to 200 weight section to high molecular compound (A) 100 weight section which is a homopolymer of a vinyl monomer or a copolymer of a vinyl monomer of two or more ingredients which is a base material. Since maintenance of high diffraction efficiency and improvement in a sensitivity characteristic will become difficult if it deviates from a mentioned range, it is not desirable.

[0048]Cyanine dye (C) of a general formula (1) among photopolymerization initiators of use by this invention, it is preferably used in the range of 0.5 - 15 weight section 0.1 to 30 weight section to high molecular compound (A) 100 weight section which is a homopolymer of a vinyl monomer, or a copolymer of two or more ingredients. The amount used receives restriction with optical density of photosensitive layer thickness and this thickness. That is, it is preferred that optical density uses it in the range which does not exceed 2. A sulfonium organically boron complex (D) is preferably used in the range of 1 - 15 weight section 0.1 to 20 weight section to high molecular compound (A) 100 weight section which is a homopolymer of a vinyl monomer, or a copolymer of two or more ingredients.

[0049]A film is formed on substrates, such as a direct glass plate and a plastic film, by using a sensitizing solution made to dissolve hologram recording photosensitive materials of the above composition ratios in a suitable solvent for a spin coater, a roll coater, a knife coating machine, or a bar coating machine. A protective layer for oxygen interception may be formed on it. A protective layer may paste together a film or boards made from a plastic, such as polyolefine, polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, polyvinyl alcohol, or polyethylene terephthalate, in order to improve airtightness between a protective layer and a film (and) or between a substrate and a film, a binder or a liquefied substance may be made to exist.

[0050]A sensitive plate or a film formed above with hologram recording photosensitive materials produced by making it like, After fixing to an electrode holder so that it may not be influenced by vibration, it irradiates with visible light laser, such as helium-Cd laser, Ar ion laser, helium-Ne laser, Kr ion laser, and ruby laser, and volume phase type hologram record is performed. An example of an optical system is shown in drawing 1.

[0051]A sensitive plate or a film by which hologram recording was carried out needs to apply light and (or) heat for fixing of an unexposed portion or a portion with few light exposures.

Visible light and (or) ultraviolet radiation, such as a carbon arc, a high-pressure mercury-vapor lamp, a xenon lamp, a metal halide lamp, a fluorescent lamp, a tungsten lamp, etc. besides

visible light laser, are used for light. As for heat, heating among 40 to 160 °C is preferred. Light and heat may be simultaneously applied to a sensitive plate or a film by which hologram recording was carried out, or light and heat may be applied independently. Operation of exfoliating a protective film before and after applying light and (or) heat may be performed.

[Function] The high molecular compound (A) whose hologram recording material of use by this invention is a homopolymer of a vinyl monomer, or a copolymer of the vinyl monomer of two or more ingredients, The combination of the compound (B) and cyanine dye (C) which have at least one ethylenic unsaturated bond which can polymerize, and a sulfonium organicity boron complex (D) is included.

[0052] In [if the hologram recording material of this photopolymerization nature is irradiated with a laser beam in hologram recording] the strong part of this interferential action in a laser radiation part, The compound (B) which has at least one or more ethylenic unsaturated bonds where the polymerization reaction of the compound (B) which has at least one or more ethylenic unsaturated bonds which can polymerize arises, which are in the weak part of interferential action in that case, and which can be polymerized spreads and polymerizes to the strong part of the interferential action of this laser beam. Therefore, in the strong part of the interferential action of this laser beam, density improves compared with the weak part of interferential action, as a result, among both parts, refractive index difference arises and a hologram is recorded. The refractive index of the high molecular compound (A) which is a homopolymer of a vinyl monomer, or a copolymer of the vinyl monomer of two or more ingredients at this time, When refractive index difference with the refractive index of the compound (B) which has at least one or more ethylenic unsaturated bonds which can polymerize is 0.005 or more, the refractive index difference of the strong part of the interferential action of this laser beam and a weak part becomes large, and it is guessed that the volume phase type hologram with high diffraction efficiency was manufactured.

Furthermore, after hologram recording, by adding the tail end process by light and (or) heat, the polymerization of the compound (B) which has at least one or more ethylenic unsaturated bonds in which the unreacted polymerization is possible is promoted, it is chemically stable and a hologram without aging is manufactured. In the case where the high molecular compound (A) which is a homopolymer of a vinyl monomer or a copolymer of the vinyl monomer of two or more ingredients has an acrylyl group (meta) which can construct a bridge at this time, Crosslinking reaction arises between (A) and (B), it is still more chemically stable and a hologram without aging is manufactured. The cyanine dye (C) which remained as a coloring component is effectively decolorized by down stream processing, especially optical exposure, and the transparency of a hologram is made to improve by them after this.

[0053]

[Example] Based on an example, this invention is explained more to details below. In each

following example, especially, a part expresses a weight section, as long as there is no notice. Example 1 - 11 poly methyl methacrylate (PMMA) 100 weight sections, The cyanine dye (compound (a)) thru/or the compound (k) expressed with 90 copies and a general formula (1) in phenoxy ethyl acrylate (POEA) Three copies, On a 100x125x3-mm glass plate, the

sensitizing solution which consists five copies and tetrachloroethane of 900 copies in a sulfonium organicity boron complex (compound (l)) was applied using a 3-ml applicator so that the thickness after sensitizing solution desiccation might be set to 10 micrometers, and the sensitive plate for hologram recording was created. The 5-% of the weight solution of polyvinyl alcohol was applied by a 3-ml applicator. Hologram exposure by two beam interference was performed to this sensitive plate using the optical system for hologram creation shown in drawing 1. In Examples 1 and 3, the 488-nm light of Ar ion laser is used in that case, in

Examples 2, 4, and 5, the 514-nm light of Ar ion laser is used, in Examples 6, 8, and 11, the 676-nm light of Kr ion laser was used in Example 10 using the 647-nm light of Kr ion laser in Examples 7 and 9 using the 633-nm light of helium-Ne laser. After carrying out hologram exposure, one side of 2 light flux was intercepted and it exposed to the same exposure time as hologram exposure, and it set in 120** oven after that for 1 hour.

[0054] Diffraction efficiency was measured with the product ARTmade from Jasco Industry25C type spectrophotometer. This device can install a photograph millimeter with a 3-mm-wide slit on the circumference with a radius [centering on a sample] of 20 cm. 0.3-mm-wide monochromatic light was entered into the sample at the angle of 45 degrees, and the diffracted light from a sample was detected. The ratio of the biggest value except regular reflection light and a value when a sample is not placed but direct incident light is received was made into diffraction efficiency. The exposure energy quantity which gives the maximum diffraction efficiency, diffraction efficiency, playback wavelength, and a preservation stability test result were collectively shown in Table 1.

[0055] Replaced the sulfonium organicity boron complex (l) in 12 to example 17 Example 3 with the sulfonium organicity boron complex (m)) thru/or the compound (r), and also. A sensitivity characteristic, diffraction efficiency, playback wavelength, and a preservation stability test result when it was operated by the same method as Example 3 were shown in Table 2.

[0056] A sensitivity characteristic, diffraction efficiency, playback wavelength, and a preservation stability test result when the monomer in example 18 Example 3 which can be polymerized was changed to tetrabromobisphenol A ethylene oxide denaturation dimethacrylate and also it was operated by the same method as Example 3 were shown in Table 3.

[0057] A sensitivity characteristic, diffraction efficiency, playback wavelength, and a preservation stability test result when the monomer in example 19 Example 3 which can be

polymerized was changed to N-vinylcarbazole and also it was operated by the same method as Example 3 were shown in Table 3.

[0058] A sensitivity characteristic, diffraction efficiency, playback wavelength, and a preservation stability test result when the monomer in example 20 Example 3 which can be polymerized was changed to tribromo FENORUTORI ethylene oxide denaturation acrylate and also it was operated by the same method as Example 3 were shown in Table 3.

[0059] A sensitivity characteristic, diffraction efficiency, playback wavelength, and a preservation stability test result when the monomer in example 21 Example 3 which can be polymerized was changed to ferrocenyl-ethyl group methacrylate and also it was operated by the same method as Example 3 were shown in Table 3.

[0060] A sensitivity characteristic, diffraction efficiency, playback wavelength, and a preservation stability test result when PMMA in example 22 Example 20 was changed to poly (isobornyl methacrylate) and also it was operated by the same method as Example 20 were shown in Table 3.

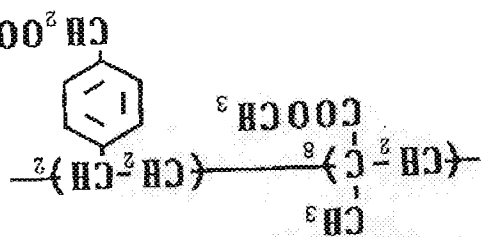
[0061] A sensitivity characteristic, diffraction efficiency, playback wavelength, and a preservation stability test result when PMMA in example 23 Example 20 was changed to poly (vinylbutyral) and also it was operated by the same method as Example 20 were shown in Table 3.

[0062] A sensitivity characteristic, diffraction efficiency, playback wavelength, and a preservation stability test result when PMMA in example 24 Example 20 was changed to poly (vinyl acetate) and also it was operated by the same method as Example 20 were shown in Table 3.

[0063] For PMMA in example 25 Example 20, acrylic acid potassium to eight-pair a copolymer two by the mole ratio of methyl methacrylate and chloromethyl styrene The inside of dimethylformamide, A sensitivity characteristic, diffraction efficiency, playback wavelength, and a preservation stability test result when it changed to the formation of oxygen existence and the high molecular compound (compound (s)) which made it react at 60 °C and introduced the AKURIRORIRU group and also was operated by the same method as Example 20 were shown in Table 3.

[0064] Compound (s)

[Formula 21]



[0067] PMMA in example 27 Example 20 by the mole ratio of methyl methacrylate and 2-hydroxyethyl methacrylate to eight-pair a copolymer two. Changed to the high molecular compound (n) which oxygen-existence-acrylic acid chloride among



(n) compound



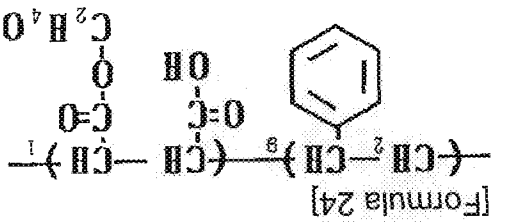
[0070] A sensitivity characteristic, diffraction efficiency, playback wavelength, and a preservation stability test result when poly (p-bromophenyl methacrylate) in example 29

Example 28 was changed to poly (styrene) and also it was operated by the same method as Example 28 were shown in Table 3.

[0071] PMMA in example 30 Example 20 to poly (alpha-naphthyl styrene). tribromo FENORUTORI ethyleneoxide denaturation diacrylate -- pentaerythritol -- doria -- KURIRETO ***** showed a sensitivity characteristic, diffraction efficiency, playback wavelength, and a preservation stability test result when it was operated by the same method as Example 20 in Table 3.

[0072] Poly (p-bromophenyl methacrylate) in example 31 Example 28, To the copolymer of 9 to 1, 2-hydroxyethyl acrylate by the mole ratio of styrene and a maleic anhydride The inside of toluene, Used dimethylaniline for the catalyst, it was made to react at the formation of oxygen existence, and 60 **, and a sensitivity characteristic, diffraction efficiency, playback wavelength, and a preservation stability test result when it changed to the high molecular compound (compound (v)) which introduced the AKURIRORIRU group and also was operated by the same method as Example 28 were shown in Table 3.

[0073] Compound (v)



[0074]

[Table 1]

実施例	シニアソ色素 (C)	スルホニウム 有機材料素錯体 (D)	高分子 化合物 (A)	重合性 モノマー (B)	記録波長 (nm)	露光量 (mJ/cm ²)	回折効率 (%)	プレイバック 波長 (nm)	保存性 1 (日)	保存性 2 (日)
1	化合物 (a)	化合物 (1)	PMMA	7,6-ビス(8,9)フル-1	488	12	70	483	>180	>7
2	化合物 (b)	"	"	"	514	15	70	510	>180	>7
3	化合物 (c)	"	"	"	488	10	70	483	>180	>7
4	化合物 (d)	"	"	"	514	15	70	510	>180	>7
5	化合物 (e)	"	"	"	514	12	70	510	>180	>7
6	化合物 (f)	"	"	"	633	10	70	628	>180	>7
7	化合物 (g)	"	"	"	647	15	70	640	>180	>7
8	化合物 (h)	"	"	"	633	10	70	628	>180	>7
9	化合物 (i)	"	"	"	647	12	70	640	>180	>7
10	化合物 (j)	"	"	"	676	8	70	672	>180	>7
11	化合物 (k)	"	"	"	633	12	70	628	>180	>7

[0075]The preservability 1 shows the endurance under 25 ** and 60%RH preservation. The preservability 2 shows the endurance under 90 ** preservation.

[Table 2]

実施例	シニアン色素 (C)	スルホニウム 有機色素誘体 (D)	高分子 化合物 (A)	重合性 モノマー (B)	記録波長 (nm)	露光量 (mJ/cm ²)	回折効率 (%)	フレイバック 波長 (nm)	保存性1 (日)	保存性2 (日)
1 2	化合物 (c)	化合物 (m)	PMMA	2,2,1,1,4,4,6,7,9,10-1	488	10	70	483	>180	>7
1 3	"	化合物 (n)	"	"	488	10	70	483	>180	>7
1 4	"	化合物 (o)	"	"	488	25	70	483	>180	>7
1 5	"	化合物 (p)	"	"	488	30	70	483	>180	>7
1 6	"	化合物 (q)	"	"	488	30	70	483	>180	>7
1 7	"	化合物 (r)	"	"	488	25	70	483	>180	>7

[0077]The preservability 1 shows the endurance under 25 ** and 60%RH preservation. The preservability 2 shows the endurance under 90 ** preservation.

[0078]

[0079]The preservability 1 shows the endurance under 25 ** and 60%RH preservation. The preservability 2 shows the endurance under 90 ** preservation.

実施例	シニアン色素 (C)	増粘剤有機的 薬液体 (D)	高分子化合物 (A)	化 合 物 (B)	重合温度 (°C)	重合量 (mJ/cm ²)	固形分率 (%)	ゾル・パルク 減長 (nm)	保存性 1 (日)	保存性 2 (日)
18	化合物 (c)	化合物 (I)	PMMA	トリフェニルメタン系染料の重合体	488	10	80	483	>180	>7
19	"	"	"	R-エニルカルベンジール	488	25	85	483	>180	>7
20	"	"	"	HfO ₂ /Al ₂ O ₃ 系塗料の重合体	488	20	90	483	>180	>7
21	"	"	"	フエロセニルエチルメタクリレート	488	25	85	483	>180	>7
22	"	"	材料 (E) (F) (G) (H) (I)	HfO ₂ /Al ₂ O ₃ 系塗料の重合体	488	20	90	483	>180	>7
23	"	"	材料 (E) (F) (G) (H)	"	488	18	90	483	>180	>7
24	"	"	材料 (E) (F) (G) (H)	"	488	20	90	483	>180	>7
25	"	"	化合物 (S)	"	488	10	90	483	>180	>7
26	"	"	化合物 (T)	"	488	8	90	483	>180	>7
27	"	"	化合物 (U)	"	488	8	90	483	>180	>7
28	"	"	材料 (P) (Q) (R) (S) (V)	トリフルオロエチルアクリレート	488	50	90	483	>180	>7
29	"	"	材料 (S) (V)	"	488	50	80	483	>180	>7
30	"	"	材料 (α-177555V)	ペンタエリスリトールトリアクリレート	488	15	90	483	>180	>7
31	"	"	化合物 (V)	トリフルオロエチルアクリレート	488	45	90	483	>180	>7

[0080]

[Effect of the invention] It depends on this invention, it crosses to a large wavelength area, and it becomes it is chemically stable at high sensitivity, and possible to manufacture the volume phase type hologram which has high resolution, high diffraction efficiency, and high transparency simple.

[0081]

[Translation done.]